ZEITSCHRIFT

für

wissenschaftliche Photographie Photophysik und Photochemie

Unter Mitwirkung befreundeter Fachgenossen

insbesondere von

H. Kayser
o. em. Professor an der Universität Bonn

herausgegeben von

K. Schaum
o. ö. Professor an der Universität Gießen

BAND XXIV

Mit 2 Tafeln.

1927

Leipzig / Verlag von Johann Ambrosius Barth

Inhalt des XXIV. Bandes.

(Februar 1926 bis September 1927.)

Originalarbeiten.

Namen- und Sachregister.

(Über Bücherbesprechungen sehe man den vorstehenden Abschnitt.)

XXIV. Band. Heft 1.

ZEITSCHRIFT
für
wissenschaftliche Photographie Photophysik und Photochemie

Unter Mitwirkung befreundeter Fachgenossen

insbesondere von

H. Kayser
o. em. Professor an der Universität Bonn

herausgegeben von

K. Schaum
o. ö. Professor an der Universität Gießen

1926

Verlag von Johann Ambrosius Barth in Leipzig
Salomonstraße 18b

Bestellungen auf die Zeitschrift werden von allen Buchhandlungen und von der Verlagsbuchhandlung entgegengenommen. Der Abonnementspreis beträgt pro Band im In- und Ausland Rm. 24.—, bei direkter Zusendung einschließlich Porto im Inland Rm. 24.80, im Ausland Rm. 25.20.

Februar 1926

Inhaltsverzeichnis.

Originalarbeiten.

Anfragen und Manuskriptsendungen sind zu richten an

Professor Dr. K. Schaum, Gießen, Wilhelmstr. 14.

Die Redaktion bittet die Verfasser einschlägiger Werke und Monographien sowie deren Verleger um Zusendung von Rezensionsexemplaren, damit eine schnelle und vollständige Berichterstattung möglich ist.

Für die Aufnahme von Dissertationen gelten besondere Bedingungen, welche vom Verlag bekanntgegeben werden.

Zeitschrift für wissenschaftliche Photographie, Photophysik und Photochemie.

XXIV. Band. 1926. Heft 1.

Topographische Verhältnisse bei der Entwicklung.

Von

Lüppo-Cramer.

Je nach der Art, wie sich das Silber des entwickelten Negativs innerhalb des Bromsilberkornes verteilt findet, kann man, wie Bd. 23, S. 371 ausgeführt wurde, unterscheiden zwischen einer Korntiefen- und einer Kornoberflächenentwicklung.

Die gewöhnliche chemische Entwicklung ist als Korntiefenentwicklung anzusprechen, da sie das Korn mehr oder weniger vollständig reduzieren kann, während die physikalische Hervorrufung in ihren reinsten Formen natürlich eine reine Kornoberflächenentwicklung ist, da das außen abgeschiedene Silber sich ja nur an der Oberfläche des belichteten Bromsilberkornes anlagern kann. Zwischen diesen beiden Extremen gibt es sehr viele Übergänge, insofern als auch zahlreiche Entwicklungsvarianten, die kein Silber von außen (aus der Entwicklerlösung) zuführen, doch als Kornoberflächenentwickler anzusehen sind. Hierin gehört vor allem die farbige, praktisch nur bei Chlorsilber übliche Entwicklung, bei der mit zunehmender Verdünnung des Entwicklers die normale Tiefenentwicklung immer mehr in die Kornoberflächenentwicklung übergeht.

Eine einfache Überlegung zeigt nun, daß mit der Veränderung des Reduktionsvorganges je nach der Verschiedenheit in bezug auf die einzelnen Körner auch eine andere Verteilung des Bildmaterials nach der Tiefendimension der Gesamtschicht zu eintreten muß. Denn die erforderliche Deckkraft des Bildes ist in erster Linie von der Gesamtmenge des Silbers pro Flächeneinheit abhängig und, wenn die einzelnen Körner nur an ihrer Oberfläche reduziert werden, so sind zur Deckung ebensoviel mehr Körner erforderlich, als wenn eine weitergehende Reduktion der einzelnen Körner eintritt. Diese Verhältnisse lassen sich auch mikroskopisch direkt einsehen, wie ich an einigen Mikrophotogrammen der Korn-

strukturen zeigte, die einerseits bei der gewöhnlichen Entwicklung, andererseits durch typische Kornoberflächenentwicklung erhalten wurden (1).

Nun gibt es aber auch Hervorrufungsvarianten, deren hervorstechendes Merkmal eine topographisch verschiedene Verteilung der Bildsubstanz nach der Tiefendimension der Gesamtschicht ist. Eine solche „Schichttiefenentwicklung" wurde zuerst von G. Balagny beschrieben (2).

Balagny benutzt folgenden sauren Amidolentwickler: Wasser 1000 ccm, Bisulfitlauge des Handels 100 ccm, Na_2SO_3 20 g. Von dieser Vorratslösung verwendet er 7—8 ccm und setzt dazu 1,5 g Amidol, gelöst in 150 ccm Wasser.

Legt man in diese Lösung eine sehr reichlich belichtete gewöhnliche Trockenplatte, so erscheint längere Zeit in der Aufsicht keine Andeutung einer Entwicklung, während in der Durchsicht bereits eine ziemlich erhebliche Deckung des Bildes zu erkennen ist. Es stellt sich tatsächlich heraus, daß die Entwicklung von der Glasseite der Schicht aus beginnt. Erst bei längerer Hervorrufung (etwa 10 Minuten) zeigt sich auch ein Bild auf der Schichtseite, das jedoch eine beträchtlich geringere Schwärzung aufweist als auf der Glasseite. Man erhält auf diese Weise ein Bild von eigenartigem Aussehen, relativ geringe Deckung in den Lichtern, einen hellen, in der Aufsicht reflektierenden Silberniederschlag. Die Notwendigkeit einer starken Überexposition über die für eine normale Hervorrufung erforderliche Zeit und der ganze Habitus des Bildes lassen den Schluß zu, daß wir es hier neben einer offenbaren Schichttiefenentwicklung mit einer typischen Kornoberflächenentwicklung zu tun haben.

Es fragt sich nun: wie kommt diese neuartige Entwicklung von der Tiefe der Schicht aus zustande?

Balagny selbst und einige Referenten seiner Abhandlung suchten die Erklärung des Phänomens in der Wirkung des Bisulfites bzw. der bei dessen Umsetzung mit dem salzsauren Diamidophenol freiwerdenden schwefligen Säure, die an der Schichtseite die Entwicklung verhindern sollte. Es ist indessen nicht notwendig, eine besondere Mitwirkung der schwefligen Säure zur Erklärung heranzuziehen, denn ich stellte fest, daß weder Bisulfit noch Sulfit für das Zustandekommen der Schichttiefenentwicklung mit Amidol ausschlaggebend sind. Man erhält vielmehr die von Balagny entdeckte Entwicklung von der Glasseite aus auch in mindestens ebenso

charakteristischer Weise mit einer einprozentigen Lösung von Amidol ohne jeden weiteren Zusatz.

Von den üblichen Entwicklersubstanzen scheint ausschließlich das Amidol jenen anormalen und überraschenden Entwicklungsmechanismus zu vollführen und auch dieses nur dann, wenn es in rein wäßrigen Lösungen oder — wie bei Balagny — mit bestimmten Mengen von Bisulfit versetzt, angewendet wird.

Im einfachsten Falle, bei der Verwendung der Lösung des salzsauren Diamidophenols ohne weitere Zusätze, muß die Erklärung der eigenartigen topographischen Wirkung in folgendem gesucht werden.

Schon der Altmeister der Kolloidchemie, I. M. van Bemmelen (3), sprach den allgemeinen Satz aus, daß Kolloide durch ihr Adsorptionsvermögen chemische Zersetzungen von Salzen zustande bringen können, eine Tatsache, die der Verfasser bei seinen Untersuchungen über Gerbung und Adsorptionsverbindungen der Gelatine (4) auch besonders in bezug auf die photographischen Phänomene innerhalb der Gelatineschicht eingehend erörterte. Hiernach spaltet die Gelatine das leicht hydrolysierbare salzsaure Diamidophenol in HCl, die es adsorbiert, und in die freie Base. Die Folge dieser Dissoziation ist, daß mit der Entfernung von der Schichtoberfläche, also nach der Tiefe zu, die Lösung weniger sauer wird, wodurch ihr Reduktionsvermögen natürlich erhöht wird. An der Grenzfläche der Gelatine gegen die Lösung befindet sich dagegen das Amidol in so großem Überschuß, daß die Dissoziationsvermittlung der Gelatine hier nicht so zur Geltung kommen kann. Der Entwickler bleibt hier also saurer und besitzt daher ein geringeres Entwicklungsvermögen.

Die Balagnysche Schichttiefenentwicklung wurde später auch von E. Lehmann (5) näher untersucht. Lehmann bestätigte meine Befunde und schloß sich meiner Erklärung an. Lehmann fand u. a. auch bei der Entwicklung mit dem Chlorhydrat des Triamidophenols, daß der für die neutrale Lösung dieser Substanz charakteristische Schleier ganz typisch an der Glasseite auftrat, während die Oberfläche vollkommen klar blieb. Ähnliche Beobachtungen machte der Verfasser auch bei Untersuchungen über die Entwicklungsbeschleunigung durch Bleisalze (6). Auch folgender Versuch ist für das Verhalten der Gelatine als Säureadsorptionsmittel charakteristisch.

Legt man eine mit reiner Gelatine in der Schichtdicke normaler Trockenplatten überzogene Glasplatte in eine Mischung von 50 ccm

2 proz. Metollösung, 0,5 ccm 10 proz. Schwefelsäure + 10 ccm 10 proz. Silbernitratlösung, so färbt sich die Gelatine tiefblaugrau, ehe noch sich die Lösung selbst sichtbar getrübt hat. Ähnlich verhält sich Pyrogallol unter gleichen Verhältnissen. (Man vergleiche hierzu auch Phot. Korr. 1914, S. 188.)

Die Schichttiefenentwicklung von Balagny stellt nun aber nur einen besonders extremen Fall dar. Man braucht nicht derartige abnorme Verfahren heranzuziehen, um räumliche Unterschiede in der Entwicklung feststellen zu können. So ist auch die Abstimmbarkeit der Entwickler durch lösliche Bromide zum Teil einer Beeinflussung der topographischen Verteilung des Silbers im Negativ zugeschrieben worden.

Von R. Ed. Liesegang (7) und A. von Hübl (8) wurde zuerst darauf hingewiesen, daß die Fähigkeit der langsam arbeitenden Entwickler, sich an größere Überexpositionen anpassen zu lassen, darauf zurückzuführen ist, daß solche Lösungen im Gegensatz zu denen der Rapidentwickler genügende Zeit haben, um erst in die Tiefe der Gelatineschicht einzudringen, ehe an der Oberfläche der Schicht eine zu weitgehende Reduktion stattfindet. Lüppo-Cramer (9) gab einen recht anschaulichen Beweis für die Abhängigkeit der Silberverteilung von der Entwicklungsart. Entwickelt man nämlich ein reichlich exponiertes Bild mit starken Schwärzungsunterschieden, am besten also eine Sensitometerskala, z. B. im Metolsodaentwickler ohne KBr-Zusatz etwa 3—4 Minuten lang, so beobachtet man von der Glasseite der Platte eine zuerst recht auffällige Erscheinung. Bevor noch die schwächer belichteten höheren Zahlenreihen durchentwickelt sind, erscheinen die ersten Zahlenfelder auf der Glasseite heller als der doch offenbar von weniger Licht getroffene Lichthof und später auch als die schwächer belichteten höheren Zahlenreihen.

Entwickelt man dagegen ein gleiches Bild mit Glyzin bei Gegenwart von KBr, so daß die Hervorrufung etwa eine Viertelstunde dauert, so erhält man keine Spur jener Erscheinung, sondern die Schwärzungsskala scheint auf der Glasseite der auf der Vorderseite ganz analog.

Die abnorme Erscheinung im ersteren Falle ist darauf zurückzuführen, daß bei der raschen Hervorrufung der Entwickler in den stark belichteten Feldern schon in den oberen Lagen der Gelatineschicht verbraucht wurde, ehe noch durch Nachdiffusion die reduzierende Lösung durch neue ersetzt werden konnte. In den letzten

Skalenreihen wurde hingegen der Entwickler weniger beansprucht, die Lösung wurde also nicht zu rasch schon in den oberen Lagen der Gelatineschicht verbraucht, so daß sie auch noch in den tieferen Kornschichten genügende Reduktionskraft entfalten konnte. Durch die langsame Hervorrufung in dem bromidhaltigen Glyzin wird dagegen die Entwicklung in dem von Liesegang und von Hübl angedeuteten Sinne verändert: der Entwickler wird in den stark belichteten Feldern nicht schon an der Oberfläche verbraucht, sondern er hat Zeit, in die Tiefe zu dringen, ehe die „Schatten" überentwickelt sind, das Bild „verschleiert" wird.

Zweifellos spielt die topographisch differenzierte Verteilung des Negativsilbers bei jenen Entwicklungsvarianten eine Rolle. Man darf diese aber nicht überschätzen.

Wenn nämlich die Liesegangsche Erklärung in ihrer Einfachheit richtig wäre, so sollte es bei der Entwicklung überexponierter Aufnahmen lediglich darauf ankommen, die Entwicklung langsamer zu gestalten. Ich stellte aber fest, daß bloße Verlangsamungen der Entwickler, wie z. B. durch Bikarbonatzusatz, durch relative Erhöhung der Entwicklersubstanzmenge bzw. Verringerung der Alkalität oder auch starke Verdünnung bis zu einer Standentwicklung von mehreren Stunden Dauer niemals zu einem Effekte führen, der auch nur im entferntesten das Resultat eines Bromsalzzusatzes zu einem abstimmungsfähigen Entwickler erreichen läßt. Vielmehr ist eine durchgreifende Anpassung des Entwicklers an Überexposition nur durch Bromsalzverzögerung zu erzielen, denn nur Bromionen halten die verhältnismäßig kürzer belichteten Bildteile so lange zurück, bis die Lichter die genügende Deckung erreicht haben. Der hypothesenfreie Ausdruck dieser Tatsache würde sein: die Gradationsskala kann bei einer überexponierten Aufnahme nur durch Zusatz von Bromkalium zum (geeigneten) Entwickler derart verändert werden, daß sie wieder in das Gebiet der normalen Belichtung verschoben wird. Letzten Endes beruht diese Verzögerung bekanntlich auf der Verringerung der Silberionenkonzentration durch die Bromionen (Abbegg, Schaum u. a.).

Nun kann allerdings nicht bestritten werden, daß infolge der Lichtabsorption in der Bromsilbergelatine lokale Differenzierungen des latenten Bildes auftreten, derart, daß schwächer belichtete Bildteile hauptsächlich an der Oberfläche liegen, während bei starken Belichtungen das latente Bild bis auf die Glasseite reicht. Für die Lösung der Frage aber, ob auch bei der Entwicklung stark über-

exponierter Aufnahmen diese topographischen Unterschiede noch ausschlaggebend sind, kommt es nicht auf das theoretische Prinzip an sich, sondern darauf an, ob auch bei starken Belichtungen die Unterschiede in der Verteilung des latenten Bildes nach der Tiefendimension der Schicht zu so groß bleiben, daß sie noch beim fertigen Bilde zum Ausdruck kommen.

In welchem Maße die Absorption des Lichtes durch die photographische Schicht stattfindet, läßt sich in einem sehr einfachen Versuche zeigen. Man legt drei Zelluloidfilms übereinander und belichtet sie zusammen unter einer Sensitometerskala. Es zeigt sich bei der Entwicklung, daß zwar die schwächeren Lichteindrücke durch die erste oder die ersten beiden Folien zurückgehalten worden sind, daß aber bei Belichtungen, die noch nicht einmal weit in das Gebiet der Überexposition fallen, die Absorption nicht mehr so stark ist, daß sie die Schwärzung der hinten liegenden Folien verhindert. Ähnliche Versuche wurden übrigens auch schon von Hurter und Driffield (10) angestellt.

Viele Angaben in der Fachliteratur zeigen, daß die Bedeutung der Verteilung des Bildes nach der Tiefendimension der Schicht für manche photographische Reaktionen erheblich überschätzt wird (11). Selbst beim solarisierten Bilde wollte man gewisse Reaktionen dadurch erklären, daß das solarisierte Bild mehr an der Schichtoberfläche als an der Glasseite sich befände. Ich zeigte demgegenüber in einer Abhandlung: „Aufhebung der Solarisation durch Keimbloßlegung" (12), daß es bei solarisierender Belichtung keine Rolle spielt, ob man von der Schichtseite oder von der Glasseite belichtet und daß auch der Effekt einer Nachbehandlung mit Bromsilberlösungsmitteln (Vidaleffekt) mit diesen lokalen Unterschieden nichts zu tun hat.

Gerade die Belichtungen von der Schichtseite einerseits, von der Rückseite andererseits sind nun auch geeignet, einen Prüfstein dafür abzugeben, ob bei der Entwicklung überexponierter Aufnahmen die lokale Verteilung des Bildes nach der Tiefendimension der Gelatineschicht die große Rolle spielt, die man ihr bisher oft zugeschrieben hat.

Ich belichtete eine größere Serie von Platten normaler Schichtdicke einerseits von der Schichtseite, andrerseits von der Glasseite in der Kamera (Innenaufnahme) mit aufsteigenden Expositionszeiten und entwickelte sie in Metolhydrochinon. Bei den kürzer belichteten Aufnahmen blieben, natürlich besonders im Anfange der Ent-

wicklung, die Schatten auf der glasseitig belichteten Platte stark zurück, weil sich das latente Bild hier mehr oder weniger ausschließlich an der dem Lichte zugekehrten, aber dem eindringenden Entwickler erst allmählich zugänglich werdenden Seite der Schicht befindet. Sobald man aber das Gebiet der Normalexposition überschreitet und nur einige wenige Male überexponiert, hören die Unterschiede der Bilder, ob von vorn oder von hinten belichtet so gut wie vollständig auf. Dies scheint mir doch ein Beweis zu sein, daß die lokale Verteilung des latenten Bildes bei Überexpositionen keine so große Rolle mehr spielt, daß man den Unterschied in der Wirkungsweise zwischen Rapid- und Zeitentwickler allein dadurch erklären kann.

Einen besonders interessanten Fall der photographischen Topographie bietet die Schichtoberflächenentwicklung beim Jodsilber.

Von den „nassen" Jodsilberkollodiumplatten ist allgemein bekannt, daß der bei der physikalischen Entwicklung entstehende Silberniederschlag sich zum großen Teil außen auf der Schicht befindet. Vom Verfasser wurde nun beobachtet, daß bei Jodsilbergelatine die Verhältnisse ebenso liegen, daß es sich also hier nicht hauptsächlich um einen Einfluß des Bindemittels handelt, wie man meistens annahm, sondern daß die Eigenart des Jodsilbers die tiefere Ursache der anormalen topographischen Verteilung des entwickelten Bildes sein muß.

Nach dem Fixieren der physikalisch entwickelten Jodsilbergelatineplatten macht man die Beobachtung, daß das feuchte Bild oft zum größten Teile mit dem Finger abreibbar ist. Es besteht aus dem hellen grauweißen Silber, wie es den nassen Kollodiumplatten eigentümlich ist. Nach dem Trocknen nehmen die stark belichteten, auffallend matten Bildteile beim Reiben mit dem Finger Silberglanz an. Auf einer analog behandelten Bromsilberplatte ist von diesen Erscheinungen nichts zu bemerken, sondern man hat ein mehr oder weniger rein blau gefärbtes Bild, das offenbar ziemlich gleichmäßig in der Gelatineschicht verteilt ist (13).

Es ist zu erwähnen, daß der geschilderte eigenartige Silberniederschlag eine Eigentümlichkeit aller Jodsilberplatten ist, die im (stark sauren) Metolsilberverstärker entwickelt wurden. Sie wurde an etwa 20 verschiedenen Jodsilbergelatineemulsionen sehr verschiedener Herstellungsart von mir ausnahmslos wiedergefunden, so daß

man sie wohl als ein Charakteristikum derartiger Schichten ansehen darf. In der Durchsicht ist das Silber dieser Platten absolut deckend und rein schwarz in allen Skalenteilen, während das mit dem gleichen Metolsilberverstärker entwickelte Bild auf Brom- oder Chlorsilbergelatine stets infolge des adsorbierten blauen Oxydationsproduktes des Metols blau gefärbt ist. Es weist dies schon auf den verhältnismäßig geringen Dispersitätsgrad des auf der Jodsilberplatte niedergeschlagenen Silbers hin: das Silber muß sehr kompakt sein. Eine Behandlung der Platten mit Quecksilberbromidlösung zeigt diesen Unterschied besonders deutlich. Während das physikalisch entwickelte blaue Bild auf Chlorsilbergelatine in weniger als einer Minute völlig ausbleichte, ist das grauweiße Silber auf der Jodsilberplatte sehr lange widerstandsfähig. Man beobachtet auch vielfach, daß es von der Glasseite eher ausbleicht als von der Schichtseite, offenbar weil das in der Tiefe der Schicht verteilte Silber nicht so kompakt ist wie das außen abgelagerte.

Bei einzelnen besonders feinkörnigen Jodsilberemulsionen ist die schichtoberflächliche Ablagerung des Silbers sehr überraschend: man konnte hier fast das ganze Silber im nassen Zustande der Platte abreiben, so zwar, daß die Skalenfelder ganz hell waren gegenüber dem dunklen leicht verschleierten Grunde. Daß das Silber in den stärker belichteten Bildteilen viel weniger weit nach der Tiefe der Schicht zu sich befindet, als in den nur durch das zerstreute Licht oder leichte chemische Reduktion bekeimten Plattenteilen, zeigte sich bei vielen Versuchen auch besonders deutlich auf der Glasseite der Platten. Diese Schichten zeigten nach der Entwicklung von der Glasseite aus ein umgekehrtes Bild, ganz analog demjenigen, das, wie oben geschildert, bei der chemischen Rapidentwicklung einer gewöhnlichen Trockenplatte unter Umständen erhalten wird.

Als Ursache der eigenartigen schichtoberflächlichen Ablagerung des Silbers auf den Jodsilberplatten bleibt nach den Untersuchungen des Verfassers (14) keine andere übrig als die Eigenart des schon latenten Bildes auf Jodsilber. Aus den oben mitgeteilten Reaktionen über die Eigenart des Jodsilberbildes geht schon deutlich hervor, daß das latente Bild auf Jodsilber sich wesentlich anders verhält als das auf Bromsilber; das latente Bild auf Jodsilber ist viel aktiver als das auf Bromsilber, es besteht zwar aus kleineren, aber zahlreicheren Amikronen. Für das Ergebnis der physikalischen Entwicklung spielt aber die Zahl der ursprünglichen Keime

eine viel größere Rolle als die Größe derselben. Es erfolgt also bei den Jodsilberschichten eine außerordentlich viel raschere Verstärkung als bei den Brom- und Chlorsilberschichten, in denen das Silber viel mehr durch das stärker adsorbierende Halogensilber „verdünnt" ist. Bei diesem raschen Anwachsen zahlreicher Teilchen wird sehr viel naszierendes Silber verbraucht. Da nun der Entwickler an den stark belichteten Bildstellen nicht rasch genug durch neue nachdiffundierende Lösung ersetzt werden kann und das zuerst in die Schicht eingedrungene Quantum der Lösung sehr rasch silberarm geworden ist, so können hier in der Tiefe der Schicht keine wesentlichen Mengen von Silber zur Ablagerung kommen. An den schwächer belichteten oder auch unbelichteten Bildstellen ist dagegen Zeit für eine allerdings geringe Silberablagerung nach der ganzen Tiefendimension der Schicht. Hierdurch kommt die erwähnte Umkehrungserscheinung zustande, die nicht nur in ihrem Endeffekt, sondern auch in ihrem Wesen eine völlige Analogie zu den Vorgängen bei der chemischen Rapidentwicklung gewöhnlicher Bromsilberschichten darstellt.

Wertvolle Ergebnisse in bezug auf die topographischen Verhältnisse in den Jodsilberkollodiumschichten hatte auch die Arbeit von E. Lehmann und H. Winzer: „Zur Bildbildung auf der nassen Jodsilberkollodiumplatte", Phot. Industrie 1923, Nr. 47/48.

Nebenbei bemerkt zeigen auch die Jodsilbergelatineschichten, ähnlich wie die nassen Kollodiumplatten, ein außerordentlich gutes photographisches Auflösungsvermögen, was wohl durch das gleichzeitige Zusammentreffen verschiedener günstiger Umstände zu erklären ist. Einerseits waren die von mir für diese Zwecke verwendeten Jodsilberemulsionen gleichmäßig feinkörnig und bei nicht zu langer Entwicklung völlig frei von Schleierkeimen, andrerseits führt die außerordentliche Deckkraft des physikalisch entwickelten Jodsilberbildes bei der ungewöhnlichen Steilheit der Gradationsskala zu enormen Kontrasten. Die Reproduktion von Rasterlinien auf solchen Jodsilbergelatineplatten vollzog sich daher so vollkommen, daß die Schärfe und Intensität der Linien bei 50facher Vergrößerung kaum noch etwas zu wünschen übrig ließ.

Einen besonderen Fall der Beeinflussung des Bildes durch topographisch differenzierte Entwicklung stellt auch die Tiefenentwicklung von farbenempfindlichen Platten dar, die mit einem Gelbfilter in der Schicht versehen sind. Da ein solches Filter

um so stärker wirkt, je tiefer das latente Bild sich in der Schicht befindet, so kann man durch geeignete Tiefenentwicklung die relative Farbenempfindlichkeit bedeutend erhöhen (15).

Der topographisch differenzierte Sitz des Keimmaterials im einzelnen Korn wurde bereits gelegentlich der Keimbloßlegungsreaktion auf S. 123, Bd. 23 erörtert. Eine besondere Beachtung verdienen nun auch die topographischen Verhältnisse des solarisiert belichteten Bildes.

Es gehörte lange zu den strittigen Fragen, ob auch das primär fixierte latente Bild der Solarisation zugänglich ist.

Während Kogelmann (16), Homolka (17) und Weiß (18 keinerlei Umkehrung des primär fixierten Bildes konstatieren konnten, haben Sterry (19) unter Eder (20) Umkehrungen des primär fixierten, also sekundär entwickelten Bildes erhalten. Lüppo-Cramer (21) hatte zuerst bei zahlreichen Versuchen in dieser Richtung an hochempfindlichen Platten auch bei sehr weitgehenden Belichtungen niemals Umkehrungen nach dem primären Fixieren beobachtet, erhielt aber später (22) Umkehrungserscheinungen beim sekundären Entwickeln gerade solcher feinkörnigen Schichten, die bei der normalen Hervorrufungsmethode außerordentlich schwer, d. h. unvollkommen solarisierten. Auf Grund weiterer Untersuchungen (23) hielt ich die gerade nur in einem bestimmten physikalischen Entwickler beobachtete Umkehrung nach dem primären Fixieren auf wenig gereiften Schichten für eine nur scheinbare, die durch die Art des Silberniederschlags vorgetäuscht werde. Auch Angaben Eders (24) deuten darauf hin, daß die Umkehrungserscheinungen, die er nach dem Fixieren auf Bromsilberkollodium erhielt, nicht ganz normal zu verlaufen scheinen. Eder sagt hierüber a. a. O.: „Das Natriumthiosulfat vermag also beim primären Fixieren des latenten Lichtbildes bald ein solarisiertes Lichtbild zur normalen Entwicklung zu bringen oder auch das normale latente Biid zur solarisierten Entwicklung zu veranlassen; es gelang mir aber nicht, in diesen Prozessen eine Gesetzmäßigkeit zu finden, da sie nicht regelmäßig verlaufen."

Spätere Untersuchungen von Lüppo-Cramer (25) hatten das Ergebnis, daß auf bestimmten feinkörnigen Bromsilberdiapositivplatten nicht nur eine unzweifelhafte Umkehrung nach dem primären Fixieren eintritt, sondern daß diese auch in quantitativer Beziehung genau so verläuft, wie die Solarisation vor dem Fixieren bei gleicher

physikalischer Hervorrufung. Man kann hiernach nicht mehr das Verhalten dieser Schichten als Ausnahmefall ansehen, sondern muß vielmehr annehmen, daß umgekehrt das Ausbleiben der Solarisation nach dem primären Fixieren auf den hochempfindlichen Schichten auf eine sekundäre Ursache zurückzuführen ist. Das Produkt der solarisierenden Belichtung wird als solches von dem Fixiermittel anscheinend überhaupt nicht merklich verändert. Auf den grobkörnigen Schichten (oder vielleicht auch auf Emulsionen mit feinerem Korn, aber anderer innerer Struktur) finden sich aber im Inneren der Körner noch Keime, die bei der Fixierung bloßgelegt werden und die dann auslösend auf die physikalische Entwicklung wirken, was zu einem normalen, d. h. nicht mehr umgekehrten Bilde führt. Bei feinkörnigen Schichten sind dagegen im allgemeinen verständlicherweise viel weniger Keime im Korninnern vorhanden, so daß das ursprüngliche Solarisationsbild durch eine beim Fixieren erfolgende Bloßlegung von Keimen im Innern und eine darauffolgende Verstärkung bei der Entwicklung nicht überdeckt wird.

Für den Eintritt der normalen Solarisation ist weniger die Korngröße als solche entscheidend als vielmehr die innere Struktur des Kornes, gleichzeitig aber auch die Art der Entwicklung. So geben relativ feinkörnige Bromsilberkollodiumtrockenplatten (26) ganz besonders leicht Solarisation, und die ebenfalls feinkörnigen Schichten aus peptisiertem Bromsilbergel (27) liefern die Erscheinung bis in das Gebiet der zweiten Umkehrung in ganz einzigartig dastehender Prägnanz, in beiden Fällen bei gewöhnlicher chemischer Entwicklung. Anderseits liefern auch feinkörnige Bromsilberdiapositivplatten, die bei gewöhnlicher Entwicklung nur unvollkommene Solarisationsbilder ergeben, oft gute Umkehrungen, wenn man die chemische Entwicklung sehr langsam gestaltet und rechtzeitig unterbricht. Auch die zweite Periode der Solarisation beobachtet man auf manchen Sorten gewöhnlicher Trockenplatten schon nach relativ kurzen Belichtungen, wenn man mit stark verzögerten Entwicklern arbeitet und die Hervorrufung nicht zu lange fortsetzt.

In all diesen Fällen handelt es sich offenbar hauptsächlich darum, daß die Entwicklung vorwiegend auf die Kornoberfläche beschränkt wird, an der das Solarisationsbild sich befindet, das aber leicht überdeckt wird, wenn die Hervorrufung auch durch Keime ausgelöst werden kann, die sich weiter im Inneren des Korns

befinden. Es lehren auch diese Erscheinungen aufs neue, wie man bei photographischen Vorgängen vor allem auch die räumlichen Verhältnisse immer im Auge halten muß.

Literatur.

1) Phot. Korr. 1913, S. 17.

2) Phot. Wochenbl. 1912, S. 284; Phot. Chronik 1912, S. 455.

3) J. M. van Bemmelen, Landwirtschaftl. Versuchsstationen, **35**. 136. (Berlin 1888); vgl. H. Freundlich, Kapillarchemie, Leipzig 1909, S. 168.

4) Lüppo-Cramer, Kolloidchemie u. Photogr., Dresden 1908, S. 121; Kolloidzeitschr. **1**. 353. 1906.

5) Phot. Rundschau 1913, Heft 4.

6) Phot. Korr. 1913, S. 313.

7) R. Ed. Liesegang, Photogr. Physik, Leipzig 1899, S. 55.

8) A. von Hübl, Entwicklung bei zweifelhaft richtiger Exposition, 3. Aufl. Halle 1907, S. 21.

9) Phot. Industrie 1911, S. 1453; Phot. Korr. 1912, S. 383.

10) Eders Jahrb. 1893, S. 371.

11) Siehe z. B. Idzerda, Phot. Korr. 1909, S. 520.

12) Phot. Korr. 1915, S. 340.

13) Daß das physikalisch entwickelte Bild in der Schicht einer Bromsilbergelatineplatte gleichmäßig verteilt ist, geht aus einem Querschnittsmikrophotogramm von W. Scheffer (zitiert nach E. Lehmann, Zeitschr. f. Reprod.-Technik 1912, S. 157) hervor. Douglas Fawcett (Brit. Journ. of Phot. **40**. 645. 1900; zitiert nach Archiv wiss. Phot. **2**. 295) entwickelte Lippmannsche Photochromien physikalisch zu vollen Farben; die Notwendigkeit der Bildung Zenkerscher Lamellen beweist zur Genüge das Vorhandensein der Bildsubstanz durch die ganze Schicht hindurch.

14) Phot. Korr. 1914, S. 402.

15) Lüppo-Cramer, Phot. Rundschau 1915, S. 225.

16) F. Kogelmann, Die Isolierung der Substanz des latenten photogr. Bildes Graz 1894, S. 23 u. 24.

17) Phot. Korr. 1907, S. 168.

18) Zeitschr. physikal. Chem. **54**. 342.

19) Eders Jahrb. 1899, S. 289; Photogr. Journal 1898, **22**. 264.

20) J. M. Eder, Photochemie, Halle 1906, S. 293.

21) Lüppo-Cramer, Photogr. Probleme, Halle 1907, S. 149.

22) Phot. Korr. 1906, S. 439.

23) Phot. Wochenbl. 1909, S. 303.

24) Eder, Photochemie, S. 293, Fußnote,

25) Phot. Industrie 1917, Nr. 35 u. 37.

26) Kolloidzeitschr. **16**. 160. 1915.

27) Phot. Korr. 1910, S. 441; E. Stenger, ebenda S. 443.

Entwicklungsparadoxien.

Von

Lüppo-Cramer.

Es gilt im allgemeinen als selbstverständlich, daß ein Entwickler um so rascher wirkt und um so mehr leistet, je konzentrierter er ist. In der Tat ist dies auch das normale Verhältnis, doch können besondere Umstände die Sache vollständig umkehren.

Gelegentlich meiner Versuche über die praktische Brauchbarkeit der Empfindlichkeitsverringerung von Bromsilberplatten durch Bäder von Amidol (1) wurde beobachtet, daß eine sehr verdünnte Lösung von Amidol (reines salzsaures Diamidophenol) ohne jeden Zusatz in 0,05 proz. Lösung) sehr viel rascher entwickelt als eine zehnfach stärkere Lösung und daß bei weiterer Konzentration auf 1 oder gar 2 Prozent der Unterschied noch eklatanter wird. Schon nach einer Entwicklungsdauer von nur 1 Minute ist in der 0,05 proz. Lösung ein deutliches Bild hervorgerufen, das innerhalb 5 Minuten zu beträchtlicher Deckung steigt. In der 1 proz. Lösung beginnen dann erst die stärkst belichteten Bildteile hervorzutreten und zwar auf der Rückseite der Schicht, während die verdünnte Lösung das Bild ziemlich normal von der Schichtseite aus hervorruft. Die „Schichttiefenentwicklung“ des Amidols wurde oben S. 3 von mir so gedeutet, daß das salzsaure Diamidophenol infolge der adsorbierenden Wirkung der Gelatine eine Spaltung in HCl und Amidolbase erfährt. Die Gelatine adsorbiert die Salzsäure und es entsteht daher nach der Tiefe der Gelatineschicht zu eine weniger saure und daher stärker reduzierende Lösung, während an der Schichtoberfläche die Lösung viel stärker sauer bleibt. Die Reduktion macht sich daher zunächst nur in der Tiefe der Schicht geltend.

In verwandter Weise wird man auch die beschriebene Paradoxie deuten müssen, daß eine verdünntere Amidollösung außerordentlich viel rapider wirkt als eine konzentriertere: in verdünnteren Lösungen ist das salzsaure Salz stärker hydrolytisch gespalten als in der konzentrierteren. Im vorliegenden Falle spielt aber auch die Gelatine keine große Rolle mehr bei dem Prozeß, denn es zeigte sich, daß auch Kollodiumplatten, deren Schicht keine Säure absorbiert (2), doch in ähnlicher Weise rascher durch die verdünnten Lösungen des Amidols hervorgerufen werden als durch die konzentrierteren.

Ganz ähnlich wie das Amidol verhalten sich die salzsauren Salze von Triamidobenzol, Triamidotoluol und Diamidoresorzin.

Triamidophenol verhält sich besonders interessant. Die Hervorrufung in der verdünnten Lösung erfolgt sehr rasch: schon nach 2 Minuten war ein ziemlich kräftiges Bild auf der Schichtseite, während in der 1 proz. Lösung eine ausgesprochene Schichttiefenentwicklung (Gelatineplatte) stattfand. Das Bild in der verdünnten Lösung macht den Eindruck einer Überexposition, während das in der konzentrierten deutlich unterexponiert erschien, weil, wie im vorhergehenden Artikel beschrieben, die eigentliche Schichttiefenentwicklung gleichzeitig sich der Kornoberflächenentwicklung nähert und daher auch längere Belichtungszeit voraussetzt.

Selbst mit den wäßrigen Lösungen von Metol läßt sich die beschriebene Entwicklungsparadoxie beobachten, nur erfolgt die Entwicklung sehr langsam. Nach 15 Minuten langer Entwicklung wurde in einer 0,05 proz. Lösung ein leidlich kräftiges Bild erhalten, während in der 1 proz. Lösung nach gleicher Zeitdauer noch keine Spur erschienen war.

Das Entwicklungsvermögen außerordentlich stark verdünnter Amidollösungen ist besonders überraschend. Selbst Lösungen 1:200000 entwickelten innerhalb 10 Minuten auf Diapositivplatten noch ein ziemlich kräftiges Bild. Vergleicht man die Wirkung einer Lösung 1:10000 mit der einer zehnfach konzentrierteren, so sind beide Bilder im Endeffekt ziemlich gleich; das in der stärkeren Lösung hervorgerufene Bild sitzt aber unverkennbar schon etwas mehr an der Glasseite als bei der anderen, es zeigen sich also sogar noch bei derartig starken Verdünnungen Andeutungen der Schichttiefenentwicklung.

Während unter normalen Konzentrationsverhältnissen bekanntlich das Entwicklungsvermögen des Amidols durch Sulfitzusatz erst eigentlich ausgelöst wird, wirkt der Zusatz von Sulfit, ja auch der von Sulfit und Alkalikarbonat zusammen, in den abnorm stark verdünnten Lösungen paradoxerweise gegen das Entwicklungsvermögen. Während bei einem Parallelversuch die Lösung 1:100000 noch ein leidlich gedecktes Bild innerhalb 5 Minuten hervorrief, erschienen in der gleichzeitig 1 proz. Na_2SO_3 enthaltenden Lösung überhaupt keine Bildspuren, auch leistete die Lösung 1:100000 beträchtlich mehr als eine 1:20000, der noch das Sulfit zugegeben war. Auch bei Triamidobenzol und Triamidotoluol zeigten sich ähnliche Er-

scheinungen. Bei diesen letztgenannten Substanzen wurde auch beobachtet, daß sie in zusatzfreier Lösung kräftig entwickeln, bei Gegenwart von KBr aber das Lichtbild zerstören. Recht paradox erscheint auch folgendes:

Versetzt man eine Amidollösung 1:100 mit 1 proz. KBr und verdünnt einen Teil dieser Lösung auf das 100fache, so entwickelt die verdünnte Lösung ein latentes Bild innerhalb weniger Minuten, während in der konzentrierteren überhaupt kein Bild auftritt, sondern bei nachfolgender normaler Entwicklung mit Metolhydrochinon fast vollständig zerstört erscheint gegenüber dem nur verhältnismäßig wenig abgeschwächten in der anderen. In der abschwächenden Wirkung ist also die konzentriertere, in der entwickelnden die verdünnte Lösung überlegen! Ähnlich verhielten sich Triamidobenzol und selbst Metol, wenn auch nicht in so auffallendem Grade wie das Amidol.

Eine Andeutung der beschriebenen Entwicklungsparadoxie liefert auch Eisenvitriollösung. 1 proz. Eisenvitriollösung entwickelt reichlich belichtete Bromsilberdiapositivplatten rascher und kräftiger als eine 30 prozentige!

Anmerkungen.

1) Phot. Industrie 1912, S. 1446.
2) Phot. Korr. 1913, S. 281.

Eingegangen am 2. Oktober 1925.

Silberbestimmung in photographischen Emulsionen.

Von

A. Steigmann.

Herr Meidinger spricht in einem jüngst erschienenen Aufsatz[1]) von einem Liebigschen Verfahren zur Silberbestimmung in photographischen Emulsionen.

Liebig lag es ferne, das cyanometrische Verfahren zur Silberbestimmung in photographischen Emulsionen oder überhaupt zur Bestimmung von Halogensilber anzuwenden. Erst nachdem Steigmann in der Photogr. Industrie 1921, Seite 839, das Liebigsche Verfahren zur Silberbestimmung in photographischen Emulsionen empfohlen und E. Lehmann erfolgreiche Versuche damit angestellt hatte, er-

[1]) Zeitschr. f. wissenschaftl. Photogr. H. 8—10, S. 282, 1925.

schien auch eine Publikation über das später sogenannte Eggertsche Verfahren zur Silberbestimmung in photographischen Emulsionen, das, soweit die technische photographische Analyse in Frage kommt, eine nützliche Verbesserung des Steigmannschen, in bezug auf die gewöhnliche Silbersalzanalyse eine Verbesserung des Liebigschen Verfahrens darstellt.

Trotzdem ich ganz offensichtlich der Begründer der photographischen Cyanometrie bin, werde ich von Herrn Eggert und Herrn Meidinger nicht im geringsten erwähnt. Herr Meidinger übergeht meinen Namen bei der zweiten Publikation[1]) und spricht von einem Liebigschen Verfahren. Ein solches hat aber für die Photographie, also für den ganz besonderen und eigenartigen Zweck nicht bestanden, bevor mein Vorschlag zu seiner Anwendung gemacht wurde. Das Liebigsche Verfahren hat erst durch die Idee von Steigmann photographisch-technische Bedeutung erlangt.

Um die technische Nutzanwendung handelt es sich aber bei den Publikationen von Eggert und Meidinger in erster Linie und diese kommt ursprünglich von Steigmann und von Lehmann, der meinen Vorschlag als erster praktisch realisierte.

[1]) Zeitschr. f. wissenschaftl. Photogr. H. 8—10, S. 282, 1925.

(Eingegangen am 24. September 1925.)

Erwiderung.

Von

W. Meidinger.

Die obigen Bemerkungen des Herrn Steigmann lassen erkennen, daß er seine Prioritätsansprüche trotz einer längeren Diskussion in der photographischen Industrie, aus der die Sachlage bereits hervorging, noch immer aufrecht erhält. Da die Frage jetzt vor einem neuen Leserkreis aufgerollt wird, sehe ich mich zu meinem Bedauern genötigt, den Stand der Angelegenheit nochmals ausführlich klar zu stellen, und zwar in zweifacher Hinsicht:

1. Historisch betrachtet ergibt sich folgende Übersicht:

1851 Liebig veröffentlicht sein bekanntes Titrationsverfahren zur Silberbestimmung (Ann. d. Chem. **77.** 102. 1851).

1917 Eggert wendet seine neue Methode zum ersten Mal (nicht auf photographischem Gebiet) an. (Zeitschr. f. Elektrochem. **23.** 8. 1917.)

1919 Eggert beschreibt und diskutiert seine Methode näher. (Ber. d. d. chem. Ges. **52.** 11707. 1919.)

1921 Steigmann spricht in einem Artikel von der Möglichkeit einer vorteilhaften Anwendung des Liebigschen Verfahrens in photographischen Präparaten. (Phot. Ind. 1921. S. 839.)

1922 E. Lehmann weist nach, daß das Liebigsche Verfahren bei der von Steigmann vorgeschlagenen Anwendung auf photographische Präparate mit Fehlern arbeitet, die das zulässige Maß überschreiten. (Phot. Ind. 1922, S. 467 u. 491; Zeitschr. f. angew. Chem. **35.** 377. 1922.)

1923 Eggert überträgt seine Methode (1917 bzw. 1921) auf photographisches Gebiet (Zeitschr. f. wiss. Phot. **22.** 210. 1923).

2. Die nähere Bezeichnung eines Arbeitsverfahrens durch den Namen des Urhebers geschieht nach den bisher in der Wissenschaft üblichen Bräuchen, wie an einem naheliegenden Beispiel erörtert sei, folgendermaßen:

Die Benennungen Liebigsches, Volhardtsches und Eggertsches[1]) Silberbestimmungsverfahren sollen die drei Methoden, welche alle das allgemeine Ziel: Silberbestimmung haben, in knapper Form hinsichtlich der Grundlagen kennzeichnen, auf denen die Verfahren aufbauen. Das Gebiet, auf dem sie in dem einen oder andern besonderen Falle angewendet werden, ist dabei durchaus nebensächlich. Man würde daher infolgedessen auch nicht von einem Sheppard und Meesschen Verfahren der Silberbestimmung sprechen, weil diese Autoren zuerst das entwickelte Silber in photographischen Präparaten nach der Methode von Volhardt bestimmt haben und nicht von einem Steigmannschen Verfahren, weil dieser zuerst das Liebigsche Verfahren zur Silberbestimmung in photographischen Präparaten empfahl. Wohl aber ist man m. E. berechtigt, von einer Eggertschen Methode zu reden, weil Eggert weder wie Liebig noch wie Volhardt arbeitet. — Wenn nun aber Herrn Steigmann die durchgreifende Abänderung des Liebigschen Verfahrens, die Eggert bei der Ausarbeitung seiner Methode vornahm, zu geringfügig erscheint, um die Bezeichnung „Eggertsches Verfahren" zu rechtfertigen, so liegt deshalb noch keine Veranlassung vor, den Namen Steigmann bei der Benennung der Methode hervorzuheben.

[1]) z. B. so bezeichnet bei Marasco, Industrial and Engineering Chemistry, **16.** 9. 945—46. 1924.

Über das Wesen der optischen Sensibilisierung und der Desensibilisierung.

Von

G. Kögel und A. Steigmann.

(Mitteilung aus dem photochemischen Institut der Technischen Hochschule Karlsruhe.)

Unter den vielen rätselhaften Komponenten der photographischen Emulsionen befinden sich als unbekannte Größen auch die optischen Sensibilisatoren. Ihre Wirkung stellt ein wissenschaftliches Problem erster Bedeutung dar.

Es besteht vielfach die Ansicht, die sensibilisierenden Farbstoffe wären, wenigstens in dem sie erregenden Wellenbereich, Halogenakzeptoren, wie die chemischen Sensibilisatoren (Weigert). Doch deckt sich diese Annahme nicht mit der Tatsache, daß entgegen der Gebhardschen Auffassung, Eosin, Flavindulin, Methylenblau usw. im Lichte reduziert (hydriert) werden und daß die hierdurch bewirkte Ausbleichung durch sogenannte Sensibilisatoren (nicht zu verwechseln mit den optischen Sensibilisatoren), welche z. T. recht kräftige Reduktionsmittel mit wenigstens einem labilen Wasserstoffatom sind, begünstigt wird. (Vgl. die demnächst erscheinende Spezialarbeit von G. Kögel und Herta Schneider.)

Weigert hat aber zweifellos richtig vermutet, wenn er annimmt, daß die sensibilisierenden Farbstoffe erst durch das sie erregende Licht bzw. im Erregungszustand zu Sensibilisatoren werden, wenn auch nicht zu chemischen im Sinne von Halogenakzeptoren, wie Weigert annimmt.

Dadurch würde auch im langwelligen Licht eine Primärreaktion des Halogensilbers vorausgesetzt, während unsere noch zu besprechenden Versuche an Farbstoffen, wie Methylenblau, eine Primärreaktion der Farbstoffe beweisen.

Betrachten wir eine panchromatische und eine nicht sensibilisierte Trockenplatte und ferner die Tatsache, daß durch den sensibilisierenden Farbstoff z. B. Pinacyanol, das höchstunaktinische rote Licht plötzlich wirksam und das Halogensilber entwickelbar wird und denken wir uns die Erde nur von dunkelrotem Licht erleuchtet, so würden wir ohne Bedenken zu dem Schluß kommen, daß Pinacyanol nicht nur rotempfindlich macht, sondern im roten Licht

viel empfindlicher ist als selbst gereiftes Halogensilber. Wir wüßten, wäre die Erde quasi eine roterleuchtete Dunkelkammer, nichts von der hohen Empfindlichkeit des Bromsilbers und wir würden zweifellos allgemein sagen, das Pinacyanol ist viel empfindlicher als Bromsilber und das Bromsilber ist lediglich ein sehr feines Reagens zum Nachweis der hohen Lichtempfindlichkeit des Pinacyanols.

Diese äußerst primäre Überlegung ist auch kein Fehlschluß. Denn tatsächlich sind die Farbstoffe außerordentlich lichtempfindlich und es gibt eine große Reihe organischer Körper, welche, zufolge ihrer Konstitution, mindestens dieselben diskreten Lichtveränderungen erfahren, wie das Bromsilber im Blauviolett, und ebenso rasch.

Es fehlen uns nur, bzw. fehlten uns bislang die Mittel, in ähnlicher Weise wie beim Bromsilber, die latente Lichtreaktion mittels einer Dunkelreaktion (Entwicklung) bis zur Erzielung sichtbarer Bilder fortzusetzen, sie also erkennbar zu machen. Wohl hat Ch. Winther[1]) die Entstehung latenter Eosinsilberbilder durch Entwicklung mit Merkuronitrat nachgewiesen, da er jedoch mit einem eigentlichen Silbersalz gearbeitet hat, war mit diesem Versuch kein Beweis für die Entstehung von latenten Eindrücken auf völlig silbersalzfreien Farbstoffschichten erbracht und obschon Winther (loc. cit.) an Gemischen von Akridin oder Cyanin mit Oxalaten eine erstaunliche Lichtempfindlichkeit nachgewiesen hat, wie früher schon von Hübl[2]) bei seinen Farbstoffausbleichversuchen mit Bromsilber, so war dadurch doch noch nicht in genügendem Maße der Zusammenhang zwischen dieser hohen Farbstoffempfindlichkeit und der optischen Sensibilisierung erbracht, zumal von den wichtigen optischen Sensibilisatoren der Isochinolingruppe nicht bekannt ist, daß sie, wie die Farbstoffe der Eosingruppe, mit Halogensilber, eine Silberfarbstoffverbindung bilden. Da Winther und auch von Hübl eine wirklich hohe Farbstoffempfindlichkeit, sowie die Entstehung latenter Farbstoffbilder unabhängig von Silbersalzen nicht festgestellt haben und Winther nur auf Eosinsilberschichten latente Lichteindrücke nachgewiesen hat, sind die erwähnten Untersuchungen für die Deutung der optischen Sensibilisierung im allgemeinen nicht hinreichend gewesen. Sie haben scheinbar aus diesem Grunde bedauerlicherweise nicht die ihnen zukommende hohe Beachtung gefunden. Das System Silbersalz-Farbstoff ist schon

[1]) Ch. Winther, Zeitschr. f. wiss. Phot. 9. 219—20, 225. 1911.

[2]) v. Hübl, Die Photographie mit Collodiumschichten, Halle 1899.

ziemlich komplex und es gestattet nicht zu entscheiden, welcher der beiden Körper im Lichte primär reagiert, welcher von beiden der lichtempfindlichste ist und ob der Farbstoff überhaupt für sich allein im Vergleich mit photographischen Emulsionen als eigentlich hochempfindlich zu betrachten ist.

Aber auch mit der Feststellung der Primärreaktion der Farbstoffe ist die optische Sensibilisierung des Halogensilbers noch nicht gedeutet. Denn wie Eder schon in Nachprüfung einer Hypothese von Abney (Eder, Jahrbuch 1898) gezeigt hat, reagieren die außerhalb der Halogensilberschicht gewonnenen Lichtreaktionsprodukte der Farbstoffe nicht mit dem Bromsilber, was auch unsere Versuche bestätigten.

Bevor wir zu den Farbstoff-Silbersalzsystemen gehen und die optische Sensibilisierung deuten konnten, waren daher weitere Erwägungen und Untersuchungen an silberfreien Farbstoffsystemen unerläßlich.

Von hervorragender wissenschaftlicher und gleichzeitig technischer Bedeutung sind die von G. Kögel im Ozalidlichtpauspapier durch Kalle verwerteten hochempfindlichen Chinondiazide, die von Kögel zu einem experimentellen Paradigma (integrale Lichtbilder, Phot. Ind., 1925, 860) benutzt werden. Der einfachste Repräsentant der Chinondiazide ist das p-Chinondiazid

$N{=}N$

O

. Die Chinondiazide spalten sich im Lichte schon bei Gegenwart geringster Feuchtigkeitsmengen der Luft oder des Bindemittels auf. Der Stickstoff setzt sich in Freiheit und aus den Chinondiaziden entstehen Phenole, die, bei Gegenwart von Ammoniak oder sonstigen Alkalien, mit den unzersetzten Chinondiazidbestandteilen zu bildgebenden Azofarbstoffen gekoppelt werden. Dabei bleiben die stark belichteten Stellen, in denen das Chinondiazid völlig zerstört ist, weiß und erweisen sich als vollständig fixiert.

Es können also ohne chemische Entwicklung und Fixage, lediglich durch die Wirkung des Lichtes, „integrale Lichtbilder" hergestellt werden, indem man einfach in der Camera exponiert (10 Min. bei lichtstarker Optik), evtl. bei Anwesenheit von Ammoniak, und dann in der normalen Atmosphäre und am vollen Tageslicht weiterbelichtet, d. h. fixiert. Theoretisch betrachtet sind die Chinondiazide demnach die idealsten lichtempfindlichen Körper, so daß auch in praktischer Hinsicht, soweit es sich um Kameraaufnahmen handelt und um das integrale Lichtbild, noch weitere Fortschritte

sich aufzwingen. Da sich schon relativ kurz belichtete latente Chinondiazidbilder mit Ammoniak hervorrufen lassen, ist auch eine Weiterentwicklung auf anderem Wege zu erwarten.

Diese interessanten Tatsachen seien erwähnt, um zu zeigen, daß zunächst hinsichtlich der **sichtbaren** photochemischen Wirkungen organische, den Farbstoffen nahestehende Körper nicht hinter diesen und dem Bromsilber zurückstehen. Wichtig ist bei den Versuchen mit den Chinondiaziden, daß sie auf Gelatinepapier bei Sekundenbelichtung latente Lichteindrücke empfangen, die mit Silbernitrat und Metolsulfit kräftig entwickelbar sind. Die Annahme, daß auch die Farbstoffe, genau wie das Halogensilber, bei kurzer Belichtung latente Veränderungen erleiden, wird im folgenden erwiesen. Die eingangs aufgestellte Behauptung von der Photoreduktion der Ausbleichfarbstoffe (darunter besonders wichtige photographische Sensibilisatoren und Desensibilisatoren) bedarf ihrer besonderen Begründung. Da Eosin, Erythrosin, Methylenblau usf. nur dann gut gebleicht werden, wenn ein Sensibilisator mit wenigstens einem beweglichen Wasserstoffatom Verwendung findet (s. die später folgende Spezialarbeit Kögel-Schneider), wenn also wenigstens ein hydrierendes reduzierendes Wasserstoffatom im Molekül der Sensibilisatoren vorhanden ist, und da das Belichtungsprodukt des Methylenblaus und des Trypaflavins auf Gelatine Silbernitrat schon nach Sekundenbelichtung reduziert, so muß man notwendig als Ursache der Farbstoffausbleichung eine Reduktion bzw. Hydrierung annehmen, sowohl für die photographisch-sensibilisierenden als auch desensibilisierenden Farbstoffe, die mehr oder weniger gut die Gelatine unter dem Einfluß des Lichtes dehydrieren und sie dadurch gerben, selbst aber hydriert, also reduziert werden.

Bei der Belichtung von Farbstoffsensibilisatorsystemen spielen sich also in bezug auf den Farbstoff Hydrierungen, in bezug auf den Sensibilisator, als welcher sehr gut auch Gelatine funktionieren kann, Dehydrierungen ab, wofür entschieden auch neuere Untersuchungen sprechen.

Während nun die Lichtreduktionsprodukte des Methylenblaus und des Trypaflavins und der Chinondiazide Reduktionsmittel für Silbernitrat sind, vielleicht gar photographische Entwickler, scheinen die Lichtreduktionsprodukte der übrigen untersuchten Farbstoffe, z. B. von Eosin, Erythrosin, Rhodamin B, Pinachrom, Pinaflavol, Phenosafranin weniger kräftig oder gar nicht zu reduzieren. Die auf ihnen durch Belichtung bewirkten Veränderungen lassen sich

deshalb durch ein Silbernitratnachbad und physikalische Entwicklung nicht nachweisen, was natürlich nicht zu verhindern braucht, daß sie im langwelligen Licht empfindlicher sind als gereiftes Bromsilber und dieses durch eine Primärreaktion affizieren.

Für die hohe Lichtempfindlichkeit der Farbstoffe spricht ein einfacher, in diesem Zusammenhange notwendig zu erwähnender fundamentaler Versuch mit Methylenblaugelatine, der beweist

1. daß den Farbstoffen eine ganz beträchtliche Lichtempfindlichkeit zukommt,

2. daß sie vollkommen unsichtbare latente Eindrücke durch relativ sehr kurze Belichtungen ohne Mithilfe eines besonderen Sensibilisators (neben Gelatine) oder Silbersalzes in entwickelbarer Form aufnehmen.

Wird ein Methylenblaugelatinestreifen (Methylenblaulösung 1 : 5000) vollem Sonnenlicht 5 Sek. (Aug., vormittags 9 Uhr) unter einer Eder-Hechtskala ausgesetzt, in Silbernitratlösung 1 : 100 gebracht, dann mit silberfreier Metolsulfitlösung ohne Alkali (Metol 1 : 100, Sulfit 5 : 100) entwickelt, so schießen ca. 40 Eder-Hechtgrade aus dem anscheinend völlig unveränderten, belichteten Papier in sehr guter Gradation heraus, während in nachhinkender Reaktion der unbelichtete Teil des Methylenblaupapiers verschleiert. Zieht man in Betracht, daß die entstehenden Silberkeime durch das überschüssige Methylenblau gelöst werden können (Crabtree), zumal sie frei liegen und nicht in Bromsilber eingebettet sind, so ist es unschwer, eine greifbare Vorstellung von der großen Lichtempfindlichkeit reiner Farbstoffgelatineschichten zu gewinnen. Wir gingen dazu über, das Methylenblau auf Halogensilberschichten zu belichten, setzten also unsere Versuche an desensibilisierten Halogensilberschichten fort, um daran zu zeigen, daß das Methylenblau gänzlich unabhängig vom Halogensilber im Lichte reduziert wird. Zwei gleiche Streifen Velotyppapier (Mimosa A.-G.) wurden nach dem Methylenblaubad 1 : 5000 unter den Farbenskalen des Eder-Hechtphotometers bei voller Augustmorgensonne 2 Sek. belichtet und einer der beiden Streifen nach erfolgter Belichtung in Silbernitratlösung 1 : 100 gebadet. Die Entwicklung der beiden Streifen erfolgte im ganz schwach sodaalkalischen Metolsulfitentwickler. Dabei zeigte sich, daß an der Stelle des Gelb- und Rotstreifens der Eder-Hechtskala nur auf dem mit Silbernitrat nachbehandelten Papier eine Schwärzung entstand. Es kann also unter dem Einfluß des gelben und roten Lichtes nur der Farbstoff, nicht

aber das Halogensilber sich verändert haben, da es sonst auch ohne das Silbernitratnachbad entwickelbar sein müßte. Wie wir am silberfreien Methylenblaugelatinepapier gezeigt haben, spricht das Silbernitrat, indem es sich reduziert, auf das Lichtreduktionsprodukt des Methylenblaues an. Es ist also bei unserem Versuch nicht das latente Bild auf Halogensilber, das auch ohne Silbernitratnachbehandlung entwickelbar sein müßte, sondern das latente Bild auf Methylenblau, welches, umgesetzt in ein latentes Silberbild, auf das Halogensilber übertragen wird und dieses entwickelbar macht.

In weiteren Versuchen mit dem Methylenblau, ausgedehnt auf Momentemulsionen, fanden wir unsere Vermutung von der außerordentlichen Hochempfindlichkeit des Methylenblaus für langwelliges Licht in bisher unerreichter Weise bestätigt. Die Trockenplatte wurde, wie früher die Velotyppapiere, in einer Methylenblaulösung 1 : 5000 gebadet und dem Licht einer 32 kerzigen Metallfadenlampe im Abstand 40 cm 10 Sek. lang oder direktem Sonnenlicht während Sekundenbruchteilen ausgesetzt (etwa 50 mal kürzer als das methylenblaudesensibilisierte Velotyppapier), dann in Silbernitratlösung gebadet, in Kochsalzlösung 1 : 100 gewässert[1]) und in einem schwach sodaalkalischen Metolsulfitentwickler, neben der nichtgesilberten, methylenblaugefärbten Kontrollplatte hervorgerufen. Dabei wurde gefunden, daß auch bei dieser kurzen Belichtung durch künstliches Licht das Methylenblau zu einem mit Silbernitrat nachweisbaren Reduktionsprodukt reduziert wurde, denn anders ist der für Methylenblau typische Gelb-Rotsensibilisierungseffekt der nachträglich gesilberten (und nur der gesilberten) Methylenblautrockenplatte nicht zu verstehen, zumal die Silbernitratreaktion gegenüber belichtetem Methylenblau bei kurzer Belichtung schwerlich eine andere Ursache haben kann als bei langer. Wenn das Methylenblau auf feinkörnigem Chlorbromsilberpapier unempfindlicher scheint als auf dem gereiften Bromjodsilber einer Trockenplatte, so kann das unmöglich auf eine verschiedene Empfindlichkeit des Methylenblaus gegenüber langwelligem Licht, je nachdem es auf ungereiftem oder gereiftem Halogensilber fixiert ist, zurückgeführt werden, sondern die Ursache für die scheinbar verschiedene Empfindlichkeit des Methylenblaus liegt darin, daß gereiftes Ha-

---

[1]) Das Kochsalzbad ist zur Verhütung allzustörender Verschleierungen nötig, obgleich es in Gemeinschaft mit Methylenblau die entstandenen Silberkeime weitgehend zerstört, zumal in hoher Konzentration.

logensilber bei der Entwicklung höchstwahrscheinlich viel feiner auf allergeringste Keimspuren (wie sie z. B. aus dem Methylenblaubelichtungsprodukt und Silbernitrat entstehen) anspricht als ungereiftes. Im ungereiften Korn scheinen die Keime — und diese Annahme ist nach unseren kolloidchemischen Kenntnissen durchaus berechtigt — durch allzustarke Adsorption seitens des Halogensilbers oder bzw. und der Gelatine (Lüppo-Cramer) stark inaktiviert zu werden, so daß sie viel unwirksamer sind als auf dem weniger gelatinegeschützten und weniger stark die Silberkeime adsorbierenden, gereiften Halogensilber. Und daher kommt es wohl auch zu einem guten Teil, daß gereifte Emulsionen, also grobdisperse Systeme, die sonst weniger reaktionsfähig sind, so vielmals lichtempfindlicher erscheinen als ungereiftes Halogensilber. Der Empfindlichkeitsvorsprung gereifter Emulsionen gegenüber ungereiften beruht demnach, wenigstens zu einem beträchtlichen Teil, auf einem Entwicklungsphänomen, wie das R. E. Liesegang schon 1898 angenommen hat.

Nach von Hübls Versuchen (Die orthochromatische Photographie 1920, 22) wäre eine Mitwirkung des Bromsilbers bei der Entstehung des Methylenblaulichtreaktionsproduktes nicht ausgeschlossen. von Hübl hat aber seine Bleichversuche auf Bromsilber bei direktem Sonnenlicht angestellt, er hat also die Wirkung des ultravioletten und blauen Lichtes nicht ausgeschaltet. Daß im kurzwelligen Licht das nichtsensibilisierte Halogensilber reagiert, beweist die Entwickelbarkeit nach Empfang eines Eindruckes durch kurzwelliges Licht. Auch Methylenblau verändert sich im kurzwelligen Licht, z. B. im Quarzlicht, wenn auch langsamer als im ungeteilten Sonnenlicht. Der Hüblsche Versuch läßt also nicht entscheiden, ob zuerst das Bromsilber das Methylenblau oder zuerst das Methylenblau das Bromsilber beeinflußt, auch läßt er nicht erkennen, ob es nur das kurzwellige oder auch das langwellige Licht ist, welches die Farbstoffausbleichung durch Bromsilber begünstigt und das ist doch bei der Frage nach der Hochempfindlichkeit der reinen Farbstoffe von erheblichem Interesse. Wir haben daher folgende Versuche angestellt, zunächst reine Methylenblaulösung, neben einer bromsilberhaltigen ($^1/_2$ g AgBr auf 30 ccm Methylenblaulösung) in der Sonne gebleicht und dabei von Hübls Angabe für Methylenblau bestätigt. Bromsilber beschleunigte in hohem Maße das Ausbleichen von Methylenblau. Das Licht einer Quecksilberlampe zeigt sich besonders wirksam.

30 ccm einer $^1/_{7500}$ molekularen Methylenblaulösung werden von $^1/_2$ g methylenblaugesättigtem Bromsilber in 2 Minuten ausgebleicht, eine reine Methylenblaulösung verändert sich bei doppelter Belichtungszeit überhaupt nicht merkbar und eine Methylenblaulösung ($^1/_{7500}$ m) mit einem Zusatz von 2 ccm einer $^1/_{1000}$ molekularen Hydrazincarbonsäurehydrazidlösung war erst in $4\,^1/_2$ Minuten so weit wie das bromsilberhaltige Methylenblau in 2 Minuten. Das umgekehrte Bild zeigt sich, wenn das bromsilberhaltige und carbohydrazidhaltige Methylenblauglas in ein oben lichtdichtverschlossenes gelbes Überfangglas gebracht und der Sonne ausgesetzt werden. Schon nach $^1/_4$ Stunde zeigt sich ein Vorsprung des carbohydrazidhaltigen Methylenblaus gegenüber dem bromsilberhaltigen. Da beim Methylenblau die Hauptabsorption in den langwelligen Spektralteil (gelb, rot) fällt, konnte ohne streng spektrale Begrenzung des Lichtes gearbeitet werden. Im allgemeinen, besonders bei Versuchen mit gelben und roten Farbstoffen, wird es aber nützlich sein, die beschriebenen Versuche einerseits im kurzwelligen Ultraviolett, andererseits im begrenzten Gelb oder Rot vorzunehmen. Die Versuche mit Methylenblau zeigen jedenfalls auch so deutlich genug, daß Bromsilber wesentlich erst im kurzwelligen Licht die Veränderung des Methylenblaus beeinflußt. Bromsilber sensibilisiert durch seine höhere Blau- und Ultraviolettempfindlichkeit das Methylenblau bzw. sonstige Farbstoffe für die kurzen Wellenbereiche des Lichtes, für welche die Farbstoffe nicht empfindlich sind. Im langwelligen Licht, bei den für die Photographie in Frage stehenden kurzen Belichtungszeiten, tritt jedoch der z. B. durch Gelatine sensibilisierte Farbstoff vor dem Halogensilber in Reaktion und reagiert im wesentlichen unabhängig von diesem, wofür schon früher unsere Methylenblauversuche gesprochen haben und jetzt unsere Ausbleichversuche bei verschiedenwelligem Licht. Wenn unter dem gelben Überfangglas das System Bromsilber-Methylenblau beim Ausbleichen hinter dem System Carbohydrazid-Methylenblau zurückbleibt und im ultravioletten Licht eine Umkehrung eintritt, so ist damit bewiesen, daß für das Bleichen im vorwiegend kurzwelligen Quarzlicht, das blau- und ultraviolettempfindliche Bromsilber, für das Bleichen im langwelligen gelben Licht, das stark gelbempfindliche Methylenblau selbst, verantwortlich zu machen ist.

Wie wir nachher sehen werden, hat belichtetes Bromsilber in starkem Maße die Fähigkeit, im kurzwelligen Licht Wasserstoff zu aktivieren, sich dadurch zu reduzieren und andere Körper zu oxy-

dieren (dehydrieren). Die Wasserstoffaktivierung im kurzwelligen Licht scheint eine sehr energische zu sein, so daß auch von dem aktivierten, reduzierenden Wasserstoff ein Teil an das Methylenblau kommt, das dadurch ebenfalls reduziert und gebleicht wird. Im langwelligen Licht aktiviert sich das Methylenblau den Wasserstoff des Sensibilisators (z. B. der Gelatine) selbst, wodurch es ebenfalls bleicht, ohne jedoch von evtl. anwesendem Bromsilber unterstützt zu werden.

Die Beschleunigung der Farbstoffausbleichung durch Bromsilber im Sonnenlicht, kommt also durch eine Sensibilisierung des Farbstoffs für das kurzwellige Licht zustande. Die Sensibilisierung der Farbstoffe durch Bromsilber, fällt jedoch, nach unseren Methylenblauversuchen, im langwelligen Licht fort.

Was wir als optische speziell panchromatische Sensibilisierung des Halogensilbers bezeichnen, wird also lediglich durch eine primäre Lichtreaktion der Farbstoffe, ohne wesentliche Mithilfe einer Lichtreaktion des für langwelliges Licht praktisch wenig empfindlichen Halogensilbers, bedingt.

Haben wir durch unsere Versuche feste Anhaltspunkte für die außerordentlich hohe Lichtempfindlichkeit der Farbstoffe und für die Aufnahme latenter Momentlichteindrücke durch die Farbstoffe gewonnen, so bleibt jetzt noch die wesentliche Frage zu beantworten: Wie kommt die Sensibilisierung und die Desensibilisierung überhaupt zustande, wenn es nicht, wie schon eingangs erwähnt wurde, die Lichtreduktionsprodukte der Farbstoffe sind, die zu Keimsilber führen? Nach H. Wieland[1]) muß man Reduktionsoxydationsvorgänge, wie sie sich bei der Belichtung von Farbstoffsensibilisatorsystemen abspielen, als Hydrierungs-Dehydrierungsvorgänge auffassen.

Wielands grundlegende Arbeiten, die sich nur auf Dunkelreaktionen beziehen, konnten für die Photographie erst Bedeutung erlangen durch die Ausbleichversuche von G. Kögel und Herta Schneider, welche uns zeigten, daß unter dem Einflusse des Lichtes der labile Wasserstoff des Sensibilisators photochemisch aktiviert und unter Dehydrierung des Sensibilisators der Farbstoff hydriert, also reduziert wird. Mit dieser Erkenntnis war der Weg für das Wesen der optischen Sensibilisierung und der Desensibilisierung geebnet. Der unter dem Einflusse des Lichtes durch den Farbstoff aktivierte Wasserstoff wird vermutlich nicht nur vom Farb-

---

[1]) B. **55**. 3639. 1922.

stoff, sondern auch vom Bromsilber unter Reduktion desselben verbraucht, was um so mehr verständlich ist, als der sensibilisierende Farbstoff vom Bromsilber adsorbiert sein muß (Eder), wenn er überhaupt sensibilisieren soll. Während die Farbstoffe den Wasserstoff in dem von ihnen absorbierten Licht aktivieren, also im langwelligen Licht, aktiviert das Bromsilber den Wasserstoff im kurzwelligen Licht (Blau-ultraviolett), wie schon unsere Ausbleichversuche an dem System Bromsilber-Methylenblau zeigten.

Sehr deutlich tritt die wasserstoffaktivierende Fähigkeit des belichteten Bromsilbers auch noch durch folgenden naheliegenden Versuch zutage: Reine Metollösung über Bromsilber wird besonders im Quarzlicht viel rascher dehydriert (oxydiert), als reines Metol ohne Bromsilber, oder als reines Metol über Bromsilber, das nicht belichtet wird. Nachdem gezeigt wurde, daß auch Bromsilber Wasserstoff aktiviert, kann auch die Desensibilisierung gedeutet werden. Die Desensibilisatoren sind Körper, die sich leicht reduzieren oder besser gesagt hydrieren und vermutlich leichter hydrieren als die Sensibilisatoren. Die Desensibilisatoren werden also gierig aktivierten Wasserstoff an sich reißen und die Desensibilisierung kommt vermutlich dadurch zustande, daß der vom Bromsilber aktivierte Wasserstoff, der aus der sensibilisierenden Gelatine kommt, vom Desensibilisator abgefangen wird, so daß eine Reduktion des Halogensilbers nicht eintreten kann. Geht man von einem Hydrierungsprodukt des Desensibilisators, also von der Leukobase des Desensibilisators aus, so kann begreiflicherweise, wie auch die Lüppo-Cramerschen Versuche zeigen, keine Desensibilisierung mehr eintreten, sondern höchstens eine Sensibilisierung. Aber auch andere Versuchsergebnisse von Lüppo-Cramer, lassen sich mit unserer neuen Theorie der Desensibilisierung deuten. So die Umkehrungserscheinungen auf vorbelichteten und nachher in Jodsilber verwandelten Bromsilber. Durch die Vorbelichtung wird Halogen frei gemacht, aus diesem bildet sich im Jodkaliumbad Jod. Wird nun zum zweiten Male belichtet, bei Anwesenheit eines Farbstoffes, so wird der durch den Farbstoff auch im langwelligen Lichte aktivierte Wasserstoff an das freie Jod gehen. (Evtl. bildet sich das freie Jod auch aus dem energiereicheren Lichtkörper [s. Schlußbem.] und dem adsorbierten Jodkalium.) In Spuren wird sich Jodwasserstoff bilden, wodurch man vermutlich in toto zu folgendem außerordentlich energischen Rehalogenisierungsgemisch kommt

1) Jodkalium (adsorbiert geblieben)
+ 2) Jodwasserstoffsäure
+ 3) freies unverbrauchtes Jod.

Dazu kommt noch, daß die Silberkeime durch die Umwandlung des Bromsilbers in Jodsilber sehr gelockert, d. h. „bloßgelegt" wurden (Lüppo-Cramer). Es sind also alle Bedingungen für eine gewöhnliche Rehalogenisierung und bei Anwesenheit von Sensibilisatoren oder Desensibilisatoren, für eine orthochromatische oder panchromatische Rehalogenisierung geschaffen.

Versuche von M. Volmer[1]), die früher schon von Liesegang angestellt wurden, aber bei letzterem negativ ausfielen und die zeigen, daß fein verteiltes metallisches Silber, ähnlich wie fein verteilte Platinmetalle, die Oxydation, oder besser gesagt, die thermische Dehydrierung der Entwickler beschleunigen, veranlaßten uns, zu untersuchen, ob die photochemisch beschleunigte Dehydrierung der Entwickler durch Silber noch weiter beschleunigt würde. Wir setzten daher 1 prozentige reine Metollösungen mit und ohne Silber dem Licht einer Quecksilberlampe aus. Um nicht schon durch adsorbiertes Alkali eine irreführende Beschleunigung der Entwickleroxydation zu erzielen, wurde das Silber mit saurem Hydrosulfit bei Silbernitratüberschuß gefällt, dann das Silber gut ausgewaschen, mehrmals mit heißem, reinem Metol durchgeschüttelt, $^1/_4$ Stunde vom Quarzlicht bestrahlt, nochmals ausgewaschen und mit reinem Metol überschichtet. Der Vorsprung gegenüber dem gleichlang belichteten (5 Min.) silberfreien, reinen Metol ohne Alkali war sehr beträchtlich, doch reichte die Wirkung des Silbers, besonders wenn es mit überschüssigen Hydrosulfit gefällt war, in bezug auf die photochemische Beschleunigung der Entwickleroxydation (Dehydrierung), nicht an diejenige des Halogensilbers heran. Daraus ist zu schließen, daß das von kurzwelligem Licht getroffene Bromsilber an wasserstoffaktivierender Kraft dem reinen Silber überlegen ist.

Trotzdem ist es sehr wohl denkbar, daß Reifungsreduktions- und bereits vorhandene Belichtungssilberkeime des Bromsilbers stark sensibilisieren, wenn man z. B. annimmt, daß zwischen dem Silber und Halogensilber chemische Kräfte (Restvalenzen) wirksam sind, welche auf eine Lockerung des Bromsilbermoleküls abzielen. An diesen geschwächten Stellen wird das Licht bzw. die durch das Licht eintretende Reaktion (Hydrierung) besonders leicht angreifen,

[1]) M. Volmer, Zeitschr. f. wiss. Phot. **19.** 275. 1920.

ähnlich wie bei organischen Verbindungen an den Stellen der Doppelbindung (Steigmann, Diss. Fft. 1923). Als wichtige Komponente photographischer Emulsionen wurde auch noch die Gelatine in orientierenden Versuchen in die vorliegende Arbeit einbezogen. Wir sind aber mit unseren Untersuchungen aus vorläufigem Mangel an den notwendigen verschiedenartigsten Emulsionsgelatinen noch nicht zum Abschluß gekommen. Da es in den Komponenten der Gelatine an aktivierbarem Wasserstoff nicht fehlt und da die Gelatine ganz besonders stark vom Halogensilber adsorbiert wird, ist sie als sehr wirksamer Sensibilisator zu betrachten, aus welchem sich das blauviolett bzw. ultraviolett erregte Halogensilber den zu seiner Lichtreduktion nötigen Wasserstoff holt. Die Eigenempfindlichkeit der Gelatine steht aber hinter derjenigen wichtiger sensibilisierender Farbstoffe, z. B. hinter der des Pinaflavols, zurück, wofür beweisend ist, daß die Allgemeinempfindlichkeit reiner Silbernitratgelatine, hinter derselben Silbernitratgelatine mit Pinaflavol zurücksteht. Wenn man also schon annehmen möchte, Gelatine würde durch ihre hohe Eigenempfindlichkeit das Silbernitrat sensibilisieren, so müßte man dennoch zugeben, daß der Farbstoff seinerseits wieder empfindlicher ist als die Gelatine.

Nun ist aus den photochemischen Gerbeversuchen der Gelatine mit sensibilisierenden und desensibilisierenden Farbstoffen zu schließen, daß die Gelatine dehydriert wird. Sie verhält sich also wie ein Ausbleichsensibilisator, dessen Wasserstoff vom lichtempfindlicheren Silbernitrat aktiviert wird, wobei sich der besonders energiereiche Silbernitratlichtkörper reduziert. Die Richtigkeit dieser Anschauung wird durch die Untersuchungen von S. F. Sheppard (Eastman Labor 1925) über den sensibilisierenden Bestandteil der Gelatine bestätigt, insofern als der von Sheppard gefundene sensibilisierende ammoniakalische Gelatinebestandteil (Allylthioharnstoff) ein vorzüglicher Ausbleichsensibilisator ist.

Wenn Gelatine oder einzelne ihrer Bestandteile besonders günstigen Einfluß auf die Empfindlichkeit einer Halogensilberemulsion haben, so scheint das nach unseren bisherigen Versuchen nicht an einer hohen Eigenempfindlichkeit der genuinen oder mit Ammoniak behandelten Gelatine zu liegen, sondern an der mehr oder minder ausgeprägten Fähigkeit der Gelatine bzw. ihrer Ammoniak- oder Siedeabbauprodukte, die empfindlichkeitssteigernden Reifungsreduktionskeime in der richtigen Art und Dosierung zu

bilden. Die von uns fortgeführten Untersuchungen werden wir in einer Spezialarbeit besprechen.

In weiteren Überlegungen haben wir versucht, uns über das Wesen der Wasserstoffaktivierung und der Lichtempfindlichkeit Klarheit zu verschaffen und wir sind zu der berechtigten Vermutung gekommen, daß die Lichtempfindlichkeit erst zum Ausdruck kommt, wenn ein Sensibilisator vorhanden ist, von dessen Wasserstoffatomen wenigstens eines aktiviert werden kann. Damit die volle Lichtempfindlichkeit eines Körpers voll zur Geltung kommt, scheint es weiterhin nötig zu sein, daß der sensibilisierende Körper seinen Wasserstoff an den belichteten Körper sehr leicht abgibt. Ob der Wasserstoff leicht abgegeben wird, scheint jedoch nicht allein vom Sensibilisator, sondern auch vom lichtempfindlichen sensibilisierten Körper abzuhängen. Es scheinen zwischen beiden ähnliche Beziehungen bestehen zu müssen, wie zwischen Ferment und fermentiertem Substrat. Je mehr Sensibilisator und sensibilisierte Substanz in ihrem Bau einander angepaßt sind, „wie Schloß und Schlüssel", um so leichter werden sie im Lichte miteinander reagieren, um so lichtempfindlicher wird sich das System praktisch erweisen. Durch den Versuch ist diese Anschauung insofern gestützt, als ein guter Sensibilisator für Methylenblau, beim Ausbleichen von Eosin von einem weniger guten Methylenblausensibilisator übertroffen werden kann.[1])

Nach allen bisherigen Betrachtungen bleibt immer noch die Frage offen: Wie kommt die Wasserstoffaktivierung durch die lichtempfindlichen Substanzen zustande? Wir müssen annehmen, daß der lichtempfindliche Körper im Licht, das er absorbiert in einen energiereicheren L i c h t k ö r p e r übergeht. Dabei ist es nicht ausgeschlossen, daß in manchen Fällen vorübergehend sehr labile, wenigstens bei Anwesenheit von Sensibilisatoren sehr labile, Peroxyde entstehen, z. B. aus Bichromat Überchromsäure[2]). Unmöglich scheint es uns allerdings, auch für belichtetes Bromsilber und Farbstoffe, die Bildung analytisch und konstitutionell unbekannter Peroxyde anzunehmen. Wir bescheiden uns daher mit der Bezeichnung „Lichtkörper", die besagen soll, daß aus lichtempfindlichen Stoffen durch Bestrahlung energiereichere und besonders reaktionsfähige, zur Reduktion (Hydrierung) disponierte Körper entstehen, die

---

[1]) Kögel, Photogr. Korresp. 57. 88. 1920.

[2]) Ch. Winther, Zeitschr. f. wiss. Photogr. 9. 231. 1911.

mangels anderer Sensibilisatoren den zur Hydrierung nötigen Wasserstoff auch dem Wasser (Feuchtigkeit) oder den Hydroxylionen wäßriger Alkalilösungen entnehmen werden. Daß es gerade der Wasserstoff der Hydroxylgruppe des Wassers ist, schließen wir daraus, daß es bei der Dehydrierung der Alkohole zu Aldehyden (Wielandsche Studien) und der Aldehyde zu Säuren, stets der Wasserstoff der Alkoholgruppe bzw. der Hydroxylgruppe. **des notwendig feuchten**, hydratisierten Aldehydes, z. B. des Acetaldehydes ist, der von der hydrierbaren Substanz, als welche ebensogut wie Sauerstoff auch ein anderer hydrierbarer Körper, z. B. Chinon oder Methylenblau fungieren kann, fortgenommen wird. Die photochemische Sensibilisierung von Silbersalzen durch Alkalien und die von Fajans und Frankenburger beobachtete Rotsensibilisierung durch Alkalihydroxyde dürfte wohl ebenfalls eine Bestätigung unserer Anschauung sein, daß es beim Wasser die Wasserstoffatome der Hydroxylgruppe sind, welche von den Lichtkörpern der lichtempfindlichen Substanzen aktiviert werden.

Eingegangen am 8. September 1925.

Ein neues lichtstarkes Objektiv.

Von

Ludwig Bertele.

Mit 9 Figuren im Text.

Die Ernemann-Werke, Dresden, fabrizieren seit kurzem ein Objektiv höchst erreichbarer Lichtstärke, das im Gegensatz zu anderen, früher bekannt gewordenen lichtstarken Objektiven infolge der gleichzeitig erreichten, einwandfreien Bildqualität sich vorzüglich für photographische und mikrophotographische Zwecke, sowie für Projektion, speziell Mikroprojektion eignet. Das Objektiv kommt unter dem Namen Ernostar in den Handel und ist durch verschiedene In- und Auslandspatente geschützt.

Im folgenden soll der Aufbau des Objektivs und sein Korrektionszustand dargelegt werden.

Von einem Objektiv höchster Lichtstärke mit universeller Verwendbarkeit muß man verlangen:

1. eine vorzügliche Bildschärfe über das ganze Plattenformat ohne jeden Randabfall;

2. bei Abblendung eine Bildschärfe, die mindestens ebenso groß ist, wie bei den besten Objektiven in der der Abblendung entsprechenden Lichtstärke.

Bei der Lichtstärke 1 : 1,8 und 1 : 2,0 bilden die von einem Objektpunkt ausgehenden Büschel nach dem Durchgang durch das Objektiv einen Konvergenzwinkel von etwa 30^0, woraus sich ergibt, daß der Zerstreuungskreis gleich der Hälfte der Längsaberration ist, während z. B. bei der Öffnung 1 : 4,5 die Büschelkonvergenz etwa $12{,}5^0$ ist und somit der Zerstreuungskreis nur mehr $^1/_5$ der Längsaberration beträgt. Um auf dieselbe Bildschärfe zu gelangen wie bei lichtschwächeren Objektiven, war es also notwendig, einen Objektivtyp zu schaffen, mit dem bedeutend geringere Längsaberration erreicht werden konnte, als dies bis jetzt mit irgendeinem Objektivtyp möglich war.

In den Grundzügen ist dieser Objektivtyp durch vier in Luft stehende Glieder gekennzeichnet, wovon eines zerstreuend wirkt und von den übrigen drei sammelnden Gliedern derart umfaßt wird, daß zwei sammelnde vor dem Negativglied und ein sammelndes Glied hinter demselben angebracht sind. Zur vollkommenen Korrektion sind Kittflächen in den einzelnen Gliedern angebracht. Dieser neue Objektivtyp (Fig. 1) weist acht Flächen gegen Luft auf im Gegensatz zu lichtschwächeren Objektiven, wie z. B. solchen, die nach dem Tessar- und Triplettyp gebaut sind. M. E. ist es nicht möglich, bei Anwendung von Kugelflächen ein aus drei in Luft stehenden Gliedern bestehendes Objektiv so zu korrigieren, daß eine einwandfreie Bildqualität herbeigeführt wird, wie man sie von den lichtschwächeren Objektiven gewöhnt ist. Wenn auch durch Hinzufügen einer in Luft stehenden Linse sich die Zahl der Reflexe vermehrt und ein Lichtverlust von $9\,^0/_0$ eintritt gegenüber einem Objektiv derselben Lichtstärke, welches nur aus sechs Flächen besteht, so wird dieser geringe Lichtverlust doch um ein Vielfaches wieder ausgeglichen durch die bessere Strahlenvereinigung in dem neuen Typ und durch die da-

mit hervorgerufene Bildbrillanz. Ganz abgesehen davon, ist es vollkommen bedeutungslos für die Lichtstärke eines Objektives, ob es $9^0/_0$ mehr oder weniger durchläßt. Im Öffnungsverhältnis ausgedrückt würde das Objektiv in seiner Lichtstärke durch das Hinzufügen dieser vierten freistehenden Linse gegenüber einem dreigliedrigen Objektiv in der Lichtstärke von 1 : 1,8 auf 1 : 1,88 herabgedrückt sein.

Mit dem soeben beschriebenen Objektivtyp ist es gelungen, nach Einführung einer sammelnden Kittfläche, welche im ersten, zweiten oder dritten Glied untergebracht sein kann und so gelegt bzw. gekrümmt ist, daß die achsenparallelen Randstrahlen an ihr

Fig. 2 Fig. 3 Fig. 4

— Sphär. Aberration
-- Sinusbedingung

Sphär. Aberration-Sinusbedingung.

Der Schnittpunkt des parallelen Achsenstrahlenbüschels ist der Koordinatennullpunkt.

eine stark sammelnde Brechung bei geringer Exponentendifferenz erfahren, die sphärische Aberrationskurve vollkommen gestreckt ohne die geringsten seitlichen Ausbuchtungen zu erhalten, d. h. die Längsaberration ist für jede Einfallshöhe und für jede Farbe annähernd Null (Fig. 2 und 3). Durch diese Korrektion der sphärischen Aberration wird eine einwandfreie Abbildung in der Bildmitte erzielt und die größtmöglichste Schärfe bei jeder Abblendung erreicht, die überhaupt durch ein photographisches Objektiv erzielt werden kann. Vom Standpunkt der geometrischen Optik aus, ist es sehr interessant, daß es möglich ist, die sphärische Aberrationskurve zu strecken, denn dies hat bis jetzt kein Objektivtyp bei dieser Öffnung und bei Anwendung von Kugelflächen gestattet. In den nebenstehenden

Figuren, die sich, wie alle folgenden, auf die Brennweite 100 beziehen, soll schematisch gezeigt werden: Der Verlauf der sphärischen Aberration beim Ernostar (Fig. 2 und 3) und bei einem Objektiv nach dem Triplettyp (Fig. 4). Die Ausbuchtungen der Kurve bei dem Triplet betragen etwa $6\,^0/_{00}$ der Brennweite und ergeben bei dem Öffnungsverhältnis 1 : 4,5 einen Zerstreuungskreis von $1\,^0/_{00}$ der Brennweite. Würde dagegen der Ernostar mit seiner Öffnung 1 : 1,8 dieselbe Aberrationskurve aufweisen, so würde infolge des größeren Konvergenzwinkels der Büschel der Zerstreuungskreis $3\,^0/_{00}$ der Brennweite betragen, also bei einer Brennweite von 100 0,3 mm, eine Abweichung, die nicht mehr zulässig ist.

Eine weiter zu überwindende Schwierigkeit war die Beseitigung der Bildwölbung, was bei zunehmendem Öffnungsverhältnis äußerst

23,8°
16,7°
12,0°

Fig. 5

Astigmatismus
---- merid. Abweichung
—— sagittale "

große Schwierigkeiten bereitet. Die Erzielung einer Bildebnung bedingt den eigenartigen Bau des Ernostars, welcher darin besteht, daß vor dem Negativglied zwei stark sammelnde Glieder angebracht sind, welche eine kräftige Einschnürung der Lichtbüschel an der Negativlinse bewirken. Durch diesen Aufbau ist trotz der großen Öffnung die Bildebnung genau so streng durchgeführt wie bei den lichtschwachen Objektiven. In der Erzielung einer Bildebnung unterscheidet sich der Ernostar am auffälligsten gegenüber anderen lichtstarken Objektivtypen. Die Bildebnung erstreckt sich bei dem Ernostar 1 : 2 auf 45°, bei dem Ernostar 1 : 1,8 auf 50°, d. h. eine Brennweite von 85 genügt, um ein Format von $4^1/_2 \times 6$ auszuzeichnen, das Format $6^1/_2 \times 9$ benötigt eine Brennweite von 125 und 9×12 eine Brennweite von 165. Im Anschluß daran soll besonders betont werden, daß die Neuartigkeit der Konstruktion nicht in der Erzielung einer großen Lichtstärke zu suchen ist, denn diese

hat Zinken-Sommer bei Voigtländer im Jahre 1870 bereits erreicht, sondern in der Kombination: große Lichtstärke, vorzügliche Mittenschärfe und durch Beseitigung der Bildwölbung Randschärfe bis in die äußersten Ecken. Fig. 5 illustriert den Verlauf der Bildwölbung im meridionalen und sagittalen Schnitt.

Der eigenartige Aufbau des Objektivs, welcher, wie schon erwähnt, zur Beseitigung der Bildwölbung notwendig ist, bedingt bei

Komakurve für 12°

Fig. 6

den größten Öffnungen die Einführung einer weiteren stark chromatisch überkorrigierenden Kittfläche möglichst in einem der beiden sammelnden Vorderglieder, da sonst die alleinstehende Negativlinse unmöglich die von beiden sammelnden Vordergliedern erzeugte chromatische Unterkorrektion aufheben und eine chromatische Über-

Komakurve für 16,7°

Fig. 7

korrektion im dritten Luftraum herbeiführen könnte, was notwenig ist, um den Farbenvergrößerungsfehler zu beseitigen.

Auf die Korrektion der Koma ist großer Wert gelegt worden, da die Beseitigung des Astigmatismus für den Hauptstrahl allein bei dieser großen Öffnung keine Gewähr bietet, daß die Randschärfe genügend gut ist. Fig. 6 und 7 zeigen den Verlauf der Komastrahlen für einen Neigungswinkel von 12,0° und 16,7° in der Weise, daß der Koordinatennullpunkt den Durchstoßungspunkt des Haupt-

strahles n_D mit der Bildebene darstellt und dann nach rechts und links als Abszisse die Tangenten der Austrittswinkel der schiefen Strahlen mit der optischen Achse nach dem Durchgang durch das Objektiv eingetragen sind. Als Ordinate ist die Abweichung der Durchstoßungspunkte der oberen bzw. unteren Komastrahlen vom Durchstoßungspunkt des Hauptstrahls eingetragen. Rechts von der Ordinate ist der Verlauf der unter dem Hauptstrahl einfallenden Strahlen gekennzeichnet. Diese Art der Aufzeichnung gibt einen sehr anschaulichen Verlauf der Koma und gleichzeitig gibt sie Aufschluß über den Astigmatismus jedes einzelnen schiefen Strahls, da der Tangens des Winkels, den die an einen Punkt der Kurve ge-

Fig. 8.

legte Tangente mit der Abszisse bildet, die Entfernung des meridionalen Schnittpunktes von der Einstellebene darstellt.

Die Tiefenschärfe nimmt naturgemäß mit wachsender Öffnung ab. Es liegt dies an der zunehmenden Konvergenz der Büschel, die bei gleicher Verschiebung der Mattscheibe gegenüber einem lichtschwachen Objektiv die Zerstreuungskreise ungleich mehr ansteigen läßt. Man kann der Verlängerung der Tiefenschärfe insofern entgenarbeiten, als man sich auf die kleineren Brennweiten beschränkt. Diese Aufnahmen lassen sich dann mehrmals vergrößern, ohne große Unschärfe mit in Kauf nehmen zu müssen, da der Ernostar infolge des großen Auflösungsvermögens den Bildern eine große Brillanz verleiht. Wird eine sehr große Tiefenschärfe verlangt, so muß das Objektiv abgeblendet werden, und dann äußert sich der gewaltige Vorzug der Korrektion des Ernostars gegenüber anderen lichtstarken Objektiven durch die Erzielung einer Bildbrillanz, die durch kein Objektiv, auch nicht durch lichtschwächere

Objektivtypen, mehr zu überbieten ist, weil, wie wir vorher erwähnt haben, die Aberrationsreste durch Streckung der Aberrationskurve vollkommen beseitigt sind. Ein Ernostar 1 : 2,0 und 1 : 1,8 auf 1 : 4,5 abgeblendet, ergibt eine Bildschärfe, die qualitativ ebenso sein muß, wie die Bildschärfe von jedem anderen Objektiv mit dem größten Öffnungsverhältnis 1 : 4,5. Aus diesem Grunde muß der Ernostar 1 : 1,8 und 1 : 2,0 als ein Universalobjektiv betrachtet werden, da in einem einzigen Objektiv die vorzüglichsten Objektive jeder Lichtstärke vereinigt sind. Die Tiefe selbst ist bei dieser Korrektion bei voller Öffnung relativ größer als beim Vergleich mit anderen Objektivtypen derselben Lichtstärke, da infolge der

Fig. 9.

vollkommen beseitigten Aberrationsreste keine Zerstreuungskreise bei Scharfeinstellung vorhanden sind. Somit kann eine bestimmte Objekttiefe bereits vorhanden sein, bis die Unschärfe die Größe erreicht, die den anderen Objektiven infolge der Aberrationsreste schon von vornherein anhaftet. Es ist selbstverständlich, daß die Tiefenschärfe bei Abblendung des Ernostars der eines der Abblendung entsprechenden Objektivs größter Öffnung mindestens gleichkommt. Die Tiefenschärfe muß eher größer sein, infolge des Wegfalls der Aberrationsreste aus dem schon oben angeführten Grunde.

Die Verzeichnung hält sich in den üblichen Grenzen und ihr Korrektionszustand bietet kein weiteres Interesse.

Die starke Einschnürung der Lichtbüschel durch die beiden vorderen sammelnden Glieder gestattet, die beiden letzten Linsen, welche durch einen großen Luftraum getrennt sind, ohne Auftreten einer Vignettierung sehr klein zu machen, wodurch es ermöglicht

wird, das Objektiv in gewöhnliche Handkameras einzubauen, da es nicht notwendig ist, den Schneckengang in dem Durchmesser der Vorderlinsen herzustellen. Eine erhöhte Stabilität der Kamera als jetzt üblich, ist nicht notwendig, da bei der kurzen Schnittweite des Objektivs die Auszugslängen sehr kurz werden.

Das Anwendungsgebiet des Ernostars ist zunächst das Feld der allgemein üblichen photographischen Betätigung, da er infolge seiner weitgehendsten Bildfehlerkorrektion bei entsprechender Abblendung jedes lichtschwächere Objektiv ersetzen kann. Bei voller Öffnung erschließen sich neue Aufnahmemöglichkeiten. So lassen sich viele Aufnahmen, bei denen es nicht auf allzu große Tiefe ankommt oder wo geringe Tiefenschärfe künstlerische Wirkungen hervorruft, als Momentaufnahmen bei schwachem Licht bewerkstelligen. Weiter werden die Belichtungszeiten in Innenräumen bei trübem Tageslicht oder bei künstlicher Beleuchtung auf ein kleines Maß herabgedrückt.

Neuartig ist das Gebiet der Theateraufnahmen. Bei einer hell erleuchteten Bühne ist es möglich, während der Vorstellung das Spiel der Schauspieler im Moment auf der Platte festzuhalten.

Die größte Anregung wird die Photographie in natürlichen Farben durch den Ernostar erhalten. Infolge seiner hohen Lichtstärke, der exakten chromatischen Korrektur eignet sich das Objektiv ganz besonders dazu. Im Sommer bei Sonnenschein gelingt es damit, Momentaufnahmen von $^1/_{15}$ bis $^1/_{30}$ Sekunde in natürlichen Farben zu bewerkstelligen. Es ist nun möglich, das bunte Leben auf den Straßen, Kinder oder Tiere im Freien ohne Gefahr einer Unschärfe durch Verwackeln aufzunehmen.

Die Kinematographie wird durch Anwendung des Ernostars ebenfalls sehr gefördert. Die hohe Lichtstärke gestattet noch dann Aufnahmen, wenn die anderen Objektive wegen schlechter Lichtverhältnisse versagen. Auf die Tiefenschärfe braucht infolge der kurzen Brennweite keine so große Rücksicht genommen zu werden.

Für die Mikroskopie ist der Ernostar von Bedeutung, und zwar für die Beobachtung ausgedehnter Objekte. Die photographische Darstellung war bei den augenblicklichen Hilfsmitteln nicht gut möglich, weil die üblichen Mikroobjektive ein zu stark gewölbtes Bildfeld besitzen und ferner die den Objektiven anhaftenden Aberrationsreste bei einer derart starken Vergrößerung kein genügend scharfes und kontrastreiches Bild erzeugen.

Beide Bildfehler, das stark gewölbte Bildfeld und störende Aberrationsreste sind bei dem Ernostar beseitigt, weshalb es jetzt ohne weiteres möglich ist, bei Anwendung einer hohen numerischen Apertur ein vollkommen ebenes und scharfes Bild auch bei einer starken Vergrößerung zu erhalten.

Neue Perspektiven öffnen sich durch den Ernostar 1 : 1,8 und 1 : 2,0 auf dem Gebiet der Röntgenphotographie und Röntgenkinematographie. Die hohe Lichtstärke bietet die Möglichkeit, das Fluoreszenzbild auf dem Schirm in kürzester Zeit photographisch zu erfassen.

Dresden, den 5. November 1925.

Eingegangen am 8. November 1925.

Bücherbesprechungen.

Photographie.

Hans Harting, Photographische Optik. 2. Aufl. des „Optischen Hilfsbuchs für Photographierende". Berlin 1925, Union Deutsche Verlagsgesellschaft.

Die vorliegende neue Bearbeitung des bekannten und beliebten Hartingschen Hilfsbuchs bildet einen Teil der im Erscheinen begriffenen Neuauflage des Vogelschen „Handbuchs der Photographie", die Erich Lehmann herausgibt. Den Abschnitten über geometrische Optik, über die Leistungsfähigkeit der Objektive und über deren Prüfung, die von der ersten Auflage her allgemein bekannt sind und hier in sorgsam durchgearbeiteter Form erscheinen, sind neu angeschlossen ein Kapitel über den optischen Vorgang bei der Vergrößerung sowie ein Anhang, der die zur Durchrechnung eines optischen Systems erforderlichen Formeln enthält, mit deren Hilfe der Leser selbst sich rechnerisch über die Leistungsfähigkeit eines Objektivs informieren kann. Des Verfassers überaus klare Darstellungsweise, die schon in der ersten Bearbeitung allenthalben zu Tage trat, wird dieser Neuauflage den Interessentenkreis bewahren und erweitern. K. Schaum.

R. Ed. Liesegang, Der photographische Prozeß; Photographie und Röntgenographie. Frankfurt a/M. 1925, Keim und Nemrich.

Dieses dem Sammelwerk „Radiologische Praktika" angehörende Büchlein bringt von dem um die photographische Forschung hochverdienten Verf. in allgemeinverständlicher Ausdrucksweise gehaltene Darstellungen für den Negativ- und Positivprozeß, die geeignet sind,

den nachdenklichen Praktiker zu sachgemäßem Arbeiten und gegebenenfalls zur Verbesserung seiner Methoden anzuleiten, sowie den Forscher zur Bearbeitung der zahlreichen noch ungelösten photographischen Probleme anzuregen. K. Schaum.

F. E. Ross, The Physics of the developed photographic image. New York and Rochester 1924, van Nostrand Co., Eastman Kodak Co.

Der bekannte wissenschaftliche Mitarbeiter der Kodak-Werke hat in diesem der Sammlung „Monographs on the theory of photography (herausgeg. von C. E. K. Mees und Elsic L. Garvin) angehörenden Band (Nr. 5) die besonders im Kodak-Laboratorium gewonnenen Forschungsergebnisse über das Silberkorn, über die Kornstruktur des Negativs, über photographische Photometrie in der Astronomie, über Abbildungsschärfe und Auflösungsvermögen, über die gegenseitige Beeinflussung benachbarter Schwärzungen, über Schichtverziehungen u. a. unter Beifügung wertvollen Materials an Mikrophotographien, Tabellen und Kurven zusammengestellt. K. Schaum.

Angewandte Optik.

Fritz Löwe, Optische Messungen des Chemikers und des Mediziners. Dresden und Leipzig 1925, Th. Steinkopff.

Es ist dem Berichterstatter eine ganz besondere Freude, die vorliegende ausgezeichnete Schrift, die den 6. Band der von B. Rassow herausgegebenen „Technischen Fortschrittsberichte“ darstellt, anzeigen zu können; sie stellt ohne Frage eine der wertvollsten Erscheinungen der Neuzeit auf dem Gebiet der angewandten Optik dar. In dem Abschnitt „Spektroskopie“ werden vornehmlich die quantitativen Methoden, besonders die für Emissionsspektralanalysen in Frage kommenden Verfahren von Hartley, Leonard, Pollok und de Gramont eingehend erörtert; dadurch wird dem Chemiker, in erster Linie dem Mineralanalytiker, dem Metallographen u. a. eine Arbeitsweise erschlossen, die bisher — wenigstens in Europa — fast unbekannt geblieben war, aber bei sachgemäßer Anwendung die besten Ergebnisse erwarten läßt. Ein weiterer Abschnitt behandelt die „Refraktometrie“, der dritte und letzte die „Interferometrie“. In allen Kapiteln erörtert der Verf., gestützt auf eigene Forschertätigkeit und auf reichste Erfahrungen, die seine erfolgreichen Arbeiten im Zeiß-Werk ihm vermittelt haben, die theoretischen Grundlagen, die Konstruktionseinzelheiten der Apparate und die Anwendbarkeit der Verfahren auf den verschiedensten Gebieten chemischer Untersuchungen. Wenn auch dem Charakter der Sammlung entsprechend die technischen Aufgaben eine vorzugsweise Behandlung erfuhren, so ist doch für den rein wissenschaftlich Arbeitenden eine solche Fülle von Anregungen in dem vorliegenden Buche enthalten, daß es ein unentbehrliches Hilfsbuch auch für Physiker und Physikochemiker werden wird. K. Schaum.

Für die Redaktion verantwortlich: Prof. K. Schaum in Gießen.

Metzger & Wittig, Leipzig.

XXIV. Band. Heft 2 u. 3.

ZEITSCHRIFT

für

wissenschaftliche Photographie Photophysik und Photochemie

Unter Mitwirkung befreundeter Fachgenossen

insbesondere von

H. Kayser
o. em. Professor an der Universität Bonn

herausgegeben von

K. Schaum
o. ö. Professor an der Universität Gießen

Mit einer Tafel

1926

Verlag von Johann Ambrosius Barth in Leipzig
Salomonstraße 18b

Inhaltsverzeichnis.

Originalarbeiten.

Anfragen und Manuskriptsendungen sind zu richten an

Professor Dr. K. Schaum, Gießen, Wilhelmstr. 14.

Die Redaktion bittet die Verfasser einschlägiger Werke und Monographien sowie deren Verleger um Zusendung von Rezensionsexemplaren, damit eine schnelle und vollständige Berichterstattung möglich ist.

Für die Aufnahme von Dissertationen gelten besondere Bedingungen, welche vom Verlag bekanntgegeben werden.

Zeitschrift für wissenschaftliche Photographie, Photophysik und Photochemie

XXIV. Band. 1926. Heft 2 u. 3.

Photographische Photometrie mit intermittierender Belichtung vom Standpunkt eines neuen Schwärzungsgesetzes.

Von

Hugo Maria Kellner.

Mit 3 Figuren im Text.

I. Die Stellung intermittierender Belichtung im Rahmen eines allgemeinen Schwärzungsgesetzes.

Intermittierende Belichtung wird gewöhnlich mit Hilfe eines rotierenden Sektors erreicht. Ein solcher besteht im wesentlichen aus einer in den Strahlengang eingeschalteten, sich drehenden Scheibe, die einen sektorförmigen Ausschnitt trägt, dessen Größe verändert werden kann oder in einer Kombination mehrerer Ausschnitte. Seine ausgedehnte Verwendung bei den subjektiven Methoden der Photometrie verdankt er dem Umstand, daß die durch ihn für das Auge erreichte Lichtschwächung nach einer von Talbot gewonnenen Erkenntnis der einfachen Beziehung

$$\frac{J \text{ geschwächt}}{J_0 \text{ ungeschwächt}} = \frac{\alpha}{360^0}$$

(α ist der Öffnungswinkel des Sektors) folgt, was bedeutet, daß das Auge den Lichteindruck von J_0, den es doch tatsächlich nur während der Zeit erleidet, während welcher der Strahlengang durch den Ausschnitt freigelassen wird, so empfindet, als wenn die während einer Periode ins Auge gelangte Lichtmenge über die ganze Periode gleichmäßig verteilt gewesen wäre. Das für den vorliegenden Zweck in Frage stehende Problem war nun folgendes, ob dieses für den physiologischen Sehprozeß gültige Gesetz der Wirkungsweise intermittierender Belichtung auch für den photographischen Lichtwirkungsprozeß Gültigkeit habe.

Die hierüber in der Literatur (1) geäußerten Ansichten gehen weit auseinander.

Keine, gegenüber kontinuierlicher Belichtung abweichende Wirkung stellen die Gebrüder Lumière (2), Weber (3), Simon (4),

Scheiner(5) und Howe(6) fest. Dagegen finden beträchtliche, mit der Art der Versuchsbedingungen wechselnde Unterschiede Abney(7), Englisch(8), Schwarzschild(9), Eder(10), Sheppard und Mees(11) und Odencrants(12). Doch erklärte keiner dieser Forscher die gefundenen Resultate von einem einheitlichen Gesichtspunkt aus. Schon ihre Ausgangsfragestellung war meist eine schiefe, indem sie nachzuweisen oder zu widerlegen suchten, daß intermittente Belichtung gegenüber kontinuierlicher eine Schwächung hervorruft, was, wie wir später sehen werden, das Wesen der Sache gar nicht erfaßt.

Was nun die Ansicht der zuerst angeführten Autoren betrifft, so wäre zunächst zu prüfen, was allerdings in den meisten Fällen mangels genauerer Angaben nicht möglich ist, ob sie auch mit der nötigen Genauigkeit gearbeitet haben, um die in gewissen Fällen nur geringen Unterschiede sicher erkennen zu können, was von vornherein nicht unbedingt zu bejahen ist, da der Martenssche Dichtenmesser, mit dem genauere Schwärzungsmessungen ausgeführt werden können, noch nicht lange existiert.

Die zweite Ansicht umfaßt jedenfalls den allgemeineren Fall, aus der sich in Spezialfällen die erste ergeben kann. An diese und die Prüfung ihrer Ergebnisse hat man sich also zu halten, will man eine allgemeine Gesetzmäßigkeit finden.

Am systematischsten sind die Untersuchungen von Englisch(8) und Schwarzschild(9).

Englisch faßt seine Resultate folgendermaßen zusammen:

1. Intermittente Belichtung gibt weniger Effekt als kontinuierliche.

2. Der Wirkungsgrad, d. h. das Verhältnis

$$\frac{\text{Zeit bei kont. Belichtung}}{\text{Zeit bei intermitt. Belichtung}},$$

um gleiche Schwärzung zu erzielen, nimmt ab

mit der Intensität des wirkenden Lichtes,

mit der Zunahme der Pausenlänge zwischen den Partialbelichtungen,

mit der Vermehrung der Partialbelichtungen bei gleichbleibender Gesamtbelichtungsdauer,

mit der Abnahme der Empfindlichkeit der Platte,

3. Die Empfindlichkeit einer Emulsion besitzt keinen bestimmten Wert, denn sie ist eine Funktion der zugeführten Lichtmenge.

Schwarzschild findet:

1. bei bestimmtem Verhältnis $q = \frac{\text{Pause}}{\text{Belichtung}}$ ist die Gesamtversuchsdauer von wenig Einwirkung,

2. die Schwächung wächst mit q,

3. wenn q sich 1 nähert, ist nur wenig Schwächung zu bemerken,

4. für $q = 23$ (entspricht einem Sektor von 15°) erhält man eine bedeutende Schwächung, die um so größer wird, je kürzer die Zeit für eine Belichtung + eine Pause und je kleiner die wirkende Intensität ist. Ist die Energiemenge dem Schwellenwert nahe, so findet man nur wenig Schwächung.

Eine Diskussion dieser Resultate wird erst später erfolgen. Wie wir dann sehen werden, haben die betreffenden Autoren als Unterscheidungsmaßstab kontinuierlicher und intermittenter Belichtung Größen gewählt („Schwächung", „Wirkungsgrad"), die recht komplexer Natur sind, woran es liegen mag, daß sie zu einer einheitlichen Erklärung ihrer Ergebnisse nicht gelangt sind.

Eine solche ist eben nur dann möglich, wenn die allgemeine Gesetzmäßigkeit aufgefunden ist, die die Beziehung zwischen einer wirkenden Lichtintensität i und einer angewandten Belichtungsdauer t und der dadurch hervorgerufenen photographischen Schwärzung in allen Fällen, also unabhängig von der speziellen Versuchsanordnung, regelt; kontinuierliche und jede Art intermittenter Belichtung müssen sich demnach in gleicher Weise diesem Gesetze fügen. Umgekehrt können uns Beobachtungen über die Veränderung einer Variablen, z. B. der Schwärzung, mit der Versuchsanordnung, die eben in Wirklichkeit einer Änderung einer oder aller andern Variablen entspricht, die Mittel an die Hand geben, das allgemeine Gesetz zu erschließen. Dies war nun der Weg, auf dem im folgenden vorgegangen wurde.

Ein Faktor der Versuchsanordnung, der die Schwärzung bei intermittierender Belichtung unter sonst gleichbleibenden Umständen beeinflußt, ist die Anzahl der Touren, die der Sektor pro Minute macht, die gleichbedeutend mit der Anzahl der Teilbelichtungen ist und die wir mit n bezeichnen wollen.*)

Eine genaue zahlenmäßige Beziehung zwischen diesen beiden Größen liegt nun bei Sheppard und Mees (l. c. S. 248) vor. Diese

*) Scheiner, l. c. und Weber unter gewissen Umständen bestreiten dies zwar, doch stehen dem für den allgemeinen Fall die einwandfreien Versuche der andern angeführten Autoren gegenüber.

verwenden einen stufenförmig ausgeschnittenen Sektor, wobei den einzelnen Stufen Öffnungswinkel von folgender Größe entsprechen:

Nr.	Öffnungswinkel	Nr.	Öffnungswinkel
1	180°	6	5,625°
2	90	7	2,812
3	45	8	1,405
4	22,5	9	0,703
5	11,25		

Als Lichtquelle diente ihnen ein Acetylenbrenner, als Platten Wratten ordinary. Die Versuchsanordnung war nun die, daß sie bei konstanter Beleuchtung (i = 2,65 Meterkerzen) je eine Platte gleich lang (t = 300 Sekunden) hinter dem Sektorrad belichteten,

Fig. 1.

das eine Mal bei 1520, das andere Mal bei 9,5 Umdrehungen. Die bei beiden Versuchsreihen gewonnenen Ergebnisse sind in folgender Tabelle angegeben:

Nr.	lg (it)	Dichte bei	
		n = 1520	n = 9,5
1	2,60	1,906	1,816
2	2,30	1,630	1,520
3	2,00	1,368	1,337
4	1,70	0,988	1,004
5	1,40	0,632	0,725
6	1,10	0,307	0,470
7	0,80	0,105	0,245
8	0,50	0,023	0,0713
9	0,20	—	0,021

Trägt man die Werte der Dichten gegen lg (it) in der üblichen Darstellungsweise auf und zieht die entsprechenden Mittelwertskurven, so erhält man die Kurven der Fig. 1. Die beträchtliche

Abweichung der beiden ersten Punkte von der Mittelwertskurve erklärt sich wohl zwanglos aus der stark mit Fehlern behafteten Messung so hoher Dichten. Wie man ersieht, liegen bei hohen Dichten die bei $n = 1520$ gewonnenen Werte über denen der mit $n = 9{,}5$ erhaltenen. Bei mittleren Dichten nähern sich die Werte bis zu einem Schnittpunkt, unterhalb dessen die Werte beider Versuchsreihen eine umgekehrte gegenseitige Lage einnehmen. Sheppard und Mees nehmen an, daß man bei einer Umdrehungszahl von nicht mehr als 100 den durch intermittierende Belichtung bedingten Fehlern vernachlässigen könne; ein Vergleich gegen eine kontinuierliche Belichtung liegt aber nicht vor; die oben mitgeteilten Zahlen zeigen denn auch, daß jene Annahme nicht zutrifft.

Wohl aber läßt sich aus der Verschiedenheit beider Kurven der allgemeine Schluß ziehen, daß die Darstellung der Schwärzung in Abhängigkeit von $\lg(it)$, wie sie Sheppard und Mees und die ganze, bisherige photographische Photometrie vornimmt, nicht dem Wesen des photographischen Schwärzungsgesetzes entsprechen kann und daher unzweckmäßig ist, da man bei richtiger Wahl der Variablenkombination von i und t — vorausgesetzt natürlich, daß die Variablen i und t stets in einer solchen und stets in der nämlichen Kombination im Schwärzungsgesetz vorkommen, also die Möglichkeit der Darstellung des Gesetzes in einer Ebene überhaupt vorhanden ist — verlangen muß, daß die Dichtigkeitswerte beider Versuchsreihen in eine Kurve sich einreihen lassen.

Es lag nun nahe, als diese Variablenkombination den aus der Schwarzschildschen Beziehung

$$S = f(it^p)$$

bekannten Ausdruck it^p zu wählen, wobei allerdings wegen der von einer ganzen Reihe von Forschern (12—25) betonten Veränderlichkeit von p Vorsicht geboten war.

Wir denken uns nun die Schwärzung als Funktion der Summe der einzelnen Teilbelichtungen

$$S = f(\sum i\tau^p),$$

wo τ die Dauer einer Teilbelichtung bedeutet. Diese ist

$$\tau = \frac{\alpha}{360}\frac{1}{n},$$

also

$$\tau^p = \left(\frac{\alpha}{360}\frac{1}{n}\right)^p .$$

Dann ist

$$i\tau^p = i\left(\frac{\alpha}{360}\frac{1}{n}\right)^p n t = i t n^{1-p}\left(\frac{\alpha}{360}\right)^p.$$

Es ist also

$$S = f\left(i\, t n^{1-p}\left(\frac{\alpha}{360}\right)^p\right).$$

Die Schwärzung würde also nach diesem Ausdruck von der Tourenzahl abhängig sein, was obigen Versuchsergebnissen entsprechen würde.

Rechnet man nun diesen Klammerausdruck für die beiden Versuchsserien unter Annahme eines bestimmten, willkürlich gewählten p-Wertes aus und trägt die Logarithmen der so erhaltenen

Fig. 2.

Zahlen gegen die zugehörigen Schwärzungen an, so findet man, daß sich die Punkte beider Serien auch dann nicht in eine Kurve einreihen lassen. Ebensowenig gelingt dies, wenn man irgendeinen anderen, bestimmten p-Wert annimmt. Doch lassen sich schließlich solche, für je zwei, zu verschiedenen Serien, aber zum nämlichen $\lg(it)$ gehörige gleiche, aber untereinander verschiedene p-Werte finden, daß die mit ihrer Hilfe errechneten Klammerwerte beider Serien auf eine einzige Kurve zu liegen kommen. Diese p-Werte waren:

für $\lg(it) =$	2,60	2,30	2,00	1,70	
$p =$	0,917	0,942	0,9725	1,008	
für $\lg(it) =$	1,40	1,10	0,80	0,50	0,20
$p =$	1,0475	1,085	1,119	1,145	1,1606

Die sich so ergebende Schwärzungskurve ist in Fig. 2 als Mittelstück einer, in später angegebener Weise nach oben und unten noch verlängerten Kurve dargestellt.

Dieses zunächst roh empirisch gewonnene Ergebnis läßt sich nun in die Form einer mathematisch strengen Gesetzmäßigkeit bringen.

II. Die Abhängigkeit des sogenannten Schwarzschildschen Exponenten p von der wirkenden Lichtmenge.

1. Aufstellung der Gleichung.

Die p-Werte der eben angedeuteten Eigenschaft, daß sich mit ihrer Hilfe die mit verschiedenen Tourenzahlen gewonnenen Dichten in eine Schwärzungskurve einreihen lassen, wurden in einer Kurve

Fig. 3.

gegen die zugehörigen Werte der Lichtmenge bzw. deren Logarithmen angetragen, die das Mittelstück der in Fig. 3 dargestellten Kurve bildet. Wie man sieht, machte es die Form dieser Kurve wahrscheinlich, daß sie einer e-Funktion genügen würde und zwar, da sie sich mit unendlich werdendem $\lg(it)$ offenbar einer Konstanten nähert, einer solchen von der speziellen Form

$$p = a + b\, e^{-c[\lg(it)]^2},$$

wo a, b und c Konstanten und e die Basis der natürlichen Logarithmen bedeuten, $\lg(it)$ der dekadische Logarithmus der Lichtmenge in Sekundenmeterkerzen.

Unter der zunächst hypothetischen Annahme der Gültigkeit dieser Gleichung haben wir zur Ermittlung der Zahlenwerte von a, b und c drei zusammengehörige, der empirischen Kurve entnommene Wertepaare von p und $\lg(it)$ in diese einzusetzen und finden so leicht

$$a = 0{,}86 \qquad b = 0{,}3036 \qquad c = 0{,}2476,$$

so daß also die spezielle Form der p-Gleichung für die betreffende Plattensorte folgendermaßen lautet:

$$p = 0{,}86 + 0{,}3036\, e^{-0{,}2476\,[\lg(it)]^2}.$$

Berechnet man nach dieser Formel, um sie auf ihre Richtigkeit zu prüfen, für verschiedene Werte von $\lg(it)$ die zugehörigen p-Werte, so ergeben sich die in der folgenden Tabelle angegebenen Zahlen, die sich in vorzüglicher Übereinstimmung mit den empirisch gefundenen Zahlen befinden:

$\lg(it)$	p	$\lg(it)$	p	$\lg(it)$	p
0,00	1,1636	1,395	1,0475	3,00	0,8927
0,20	1,1606	1,85	0,99	3,50	0,8746
0,50	1,145	2,00	0,97225	4,00	0,8658
0,80	1,119	2,30	0,942	5,00	0,8606
1,10	1,085	2,60	0,917	∞	0,8600

Die Kurve Fig. 3 wurde durch berechnete Punkte über das empirisch gefundene Intervall hinaus nach oben und unten verlängert.

Bei der mathematischen Diskussion der allgemeinen Gleichung

$$p = a + b\, e^{-c\,[\lg(it)]^2}$$

ergibt sich leicht für

$$p \text{ im Maximum} = a + b$$
$$p \text{ im Minimum} = a$$
$$p \text{ im Wendepunkt} = a + b\, e^{-\frac{1}{2}}.$$

2. Physikalische Bedeutung der Gleichung in der Theorie des photographischen Prozesses.

Da p in dem für die Lichtwirkung maßgebenden Ausdruck it^p als Exponent der Zeit auftritt, so kann er als ein Maß der zeitlichen Aufnahmefähigkeit der empfindlichen Schicht für die auftreffende Lichtmenge gelten, d. h. als ein Maß der Geschwindigkeit, mit der eine bestimmte Lichtmenge von der Schicht aufgenommen und zu einer chemischen Arbeit verwendet wird, die sich schließlich bei bestimmten Entwicklungsbedingungen in einer bestimmten Schwärzung äußert.

Um die in der Gleichung sich ausdrückende Gesetzmäßigkeit möglichst einfach diskutieren zu können, wollen wir annehmen, die wirkende Lichtintensität sei konstant und nur die Zeit ändere sich in dem Ausdruck it^p. Bei sehr kleinen Werten von it, die

in der Nähe von $\lg(it) = 0$ liegen, haben wir dann einen Wert für p von $a + b$, it^p ist also dann it^{a+b}. Vergrößern wir nun t um t', so sagt die Gleichung aus, daß wir nun nicht eine, dem Ausdruck $i(t+t')^{a+b}$ entsprechende Schwärzung bekommen, sondern eine, dem Ausdruck $i(t+t')^{p'}$ entsprechende, wo $p' < a + b$ der nun wirkenden Lichtmenge $i(t+t')$ entspricht. Um also die gleiche Schwärzung wie bei $i(t+t')^{a+b}$ zu erhalten, müßten wir eine entsprechend größere Belichtungszeit wählen, d. h. die Geschwindigkeit der Lichtaufnahme, der chemisch wirksamen Absorption, nimmt von einem Maximalwert dauernd ab und nähert sich asymptotisch einem Minimalwert. Bei sehr großen Lichtmengen wird die Aufnahmefähigkeit konstant.

Wir haben hier also eine gewisse Analogie zu dem bekannten Vorgang, wo ein Körper mit einer bestimmten Geschwindigkeit auf eine Flüssigkeitsoberfläche auftrifft und in dieser infolge der seiner kinetischen Energie entgegenwirkenden Reibungswiderstände rasch an Geschwindigkeit verliert bis diese konstant geworden ist.

Wollte man sich in Fortsetzung dieser Analogie eine Vorstellung von der Art dieses Widerstandes, den die Absorption findet, machen, so scheint folgende Hypothese über den Mechanismus des photographischen Prozesses bis zur Entstehung des latenten Bildes wohl diskutabel.

Die Ionen der Verbindung AgBr, wie sie ja auch im Kristallgitter vorhanden sind, hat man sich so vorzustellen, daß das Ag-Atom ein Elektron verloren und dafür das Br-Atom beim Übergang in den Ionenzustand ein solches aufgenommen hat. Nun hat schon Chr. Winther (26), gestützt auf experimentelles Material, die Ansicht vertreten, daß bei lichtempfindlichen Oxydations-Reduktionsvorgängen das eigentlich Lichtempfindliche der Oxydationsvorgang sei, was durch einen lichtelektrischen Effekt plausibel erklärt wird. In Übertragung dieser Ansicht auf den photographischen Prozeß würde dies heißen, daß der Vorgang zunächst in der Ablösung eines Elektrons von einem Br-Ion besteht. Die Lichtempfindlichkeit gerade des AgBr gegenüber z. B. NaBr würde eben dann darin bestehen, daß bei ersterem die elektrostatischen Kräfte derartig sind, daß einerseits das Valenzelektron aus der Elektronenhülle des Br-Ions leicht herausgelöst, andrerseits leicht vom Ag-Ion aufgenommen wird, das sich so zum Ag-Atom zurückergänzt und nun als „Keim" wirkt (27). Eine Stütze findet diese Ansicht übrigens in meiner Beobachtung, daß das Empfindlichkeitsmaximum der Platte

im kurzwelligen Gebiet mit dem Absorptionsmaximum einer alkoholischen Br_2-Lösung übereinzustimmen scheint, das dem der Bromide nahe liegt (28).

Es wird nun die Annahme gemacht, daß das Licht in den Mengen, die zur Erzeugung eines latenten Bildes notwendig sind, nur bei solchen Br-Ionen imstande ist, das Valenzelektron herauszulösen, die bereits eine deformierte Elektronenhülle aufweisen. Die Höhe dieses „Anregungs“zustandes wird sich nun auf die einzelnen Br-Ionen nach Maßgabe des Maxwellschen Satzes verteilen (29), so daß Ionen in einem sehr hoch angeregten Zustand nur in ganz geringer Anzahl vorhanden sein werden, deren Zahl indeß mit der Abnahme des Anregungszustandes rasch zunimmt. Die hoch angeregten Br-Ionen werden also von einem auftreffenden Lichtstrom viel rascher in Resonanzschwingung von einer derartigen Amplitude versetzt werden, die zur Dissoziation des Br-Ions in das Elektron und das Br-Atom hinreicht als weniger angeregte, woraus sich die viel größere Aufnahmefähigkeit für die ersten Lichtanteile durch die empfindliche Schicht ergibt. Diese Aufnahmefähigkeit wird schließlich dann einem konstanten Wert zustreben, wenn nur mehr Ionen von einem solchen mittleren Energiezustand vorhanden sind, wie er nach dem Maxwellschen Verteilungssatz der Mehrzahl der Ionen zukommt. Zur sichtbaren Schwärzung des Bromsilbers hat das Licht die, diesem mittleren Energiezustand entsprechende, viel größere Trennungsarbeit zu leisten.

Der Vorgang wird natürlich zunächst an der Oberfläche eines Korns einsetzen.

Bemerkenswert ist, daß die durch die Größe p ausgedrückte Lichtaufnahmefähigkeit gerade in demselben Gebiet konstant wird, in dem dies auch die Schwärzung tut.

Wäre nicht ein Vorgang der obengenannten Art maßgebend, so wäre nicht einzusehen, warum nicht die ganze lichtempfindliche Substanz momentan reagieren sollte. Übrigens beobachten wir ja solche Vorgänge auch in der sonstigen chemischen Kinetik.

Der sogenannte „Reifungsprozeß“ photographischer Emulsionen, der ja immer mit einer Energiezufuhr verbunden ist, und eine ganz außerordentliche Steigerung der Lichtempfindlichkeit zur Folge hat, würde nach obiger Auffassung in der Ausbildung deformierter Elektronenhüllen bestehen.

Bei all diesen Vorgängen dürfte, vielleicht nach der Frankenburgerschen Auffassung, auch das Bindemittel eine wichtige Rolle spielen.

Nach obigen Darlegungen haben wir nun in dem Maximalwert von p, der Größe $(a+b)$, die den Anfangszustand des lichtempfindlichen Systems charakterisiert, ein rationelles Maß der Lichtempfindlichkeit zu erblicken, zu dessen praktischer Brauchbarkeit allerdings noch gewisse Festsetzungen über die Bedingungen der Entwicklung getroffen werden müssen, von denen ja die erzielte Schwärzung noch sekundär abhängig ist.

Der Verlauf der Funktion $a + b e^{-c[\lg(i t)]^2}$ charakterisiert die Energieverteilung der Valenzelektronen, die Größe a die Mittelwertsenergie.

Da das c der Funktion diejenige Größe ist, die deren Steilheit, also den Grad des Abfallens der Energie der Valenzelektronen und somit auch den der chemisch wirksamen Lichtabsorptionsfähigkeit bedingt, so kann unter dem oben gemachten Vorbehalt c als rationelles Maß der „Gradation" der lichtempfindlichen Schicht gelten, womit also auch der Wendepunktsordinate für $\lg(i \cdot t)$, die ja nur von c abhängt, eine physikalische Bedeutung zukommt.

Unsere bisherigen Schlüsse bezogen sich alle auf die Verwendung nicht spektral zerlegten weißen Lichtes.

Nun hat Hnatek (30) nach vielen älteren Arbeiten (31—35) in neuerer Zeit die Abhängigkeit des Exponenten p von der Wellenlänge des verwendeten Lichtes untersucht. Wenn auch seine Zahlen in ihrer absoluten Höhe wahrscheinlich erhebliche Fehler aufweisen, indem er, wie wir später sehen werden, eine nicht einwandfreie Untersuchungsmethode anwendet, so können doch wohl seine Resultate nach ihrer qualitativen Seite hin als zutreffend angenommen werden. Er findet, daß die Maxima der Lichtempfindlichkeit und von p übereinstimmen, was mit obigen Anschauungen konform geht; ferner, daß der Wert von p für weißes Licht gleich dem arithmetischen Mittel der für die verschiedenen λ geltenden p-Werte ist. Der von uns bisher benutzte p-Wert wäre also ein solcher Mittelwert.

Weiters kommt Hnatek zu dem Resultat, daß der Ausdruck

$$\int_{\lambda_2}^{\lambda_1} p_\lambda \, d\lambda$$

für eine bestimmte Plattensorte konstant und unabhängig von einer eventuellen optischen Sensibilisierung ist. Da aber durch eine solche der Wellenlängenbereich der Empfindlichkeit vergrößert wird, so ist dies mit dem eben angeführten Satz nur dann verträglich, wenn die p-Werte für den Empfindlichkeitsbereich vor der Sensibilisierung durch diese entsprechend sinken, was eben Hnatek findet.

Um nun die Tatsache mit den oben dargelegten Anschauungen und zugleich mit den Befunden von Weigert (36) und Frankenburger (27) zu vereinigen, kann man sich vorstellen, daß der Sensibilisator gerade an den Stellen der Kornoberfläche angelagert wird (die Art des dabei wirksamen Mechanismus muß allerdings noch offen gelassen werden), wo eine Anhäufung von Energie vorhanden ist, also an den Stellen hochangeregter Bromionen, was schon an sich recht wahrscheinlich ist. Letztere fallen also als Absorbens für die auftreffende Lichtenergie weg und damit muß auch die Aufnahmefähigkeit für Licht, von der, der Absorption des Bromions eigentümlichen Wellenlänge sinken, dafür aber in gewisser Äquivalenz eine, für das neu entstandene System eigentümliche Lichtabsorptionsfähigkeit eintreten, indem nun nach dem von Frankenburger gegebenen Schema der Farbstoffkomplex dem Silberion ein Elektron liefert und so einen „Keim" bildet.

3. Literaturangaben über die Eigenschaften von p.

Eine gute Zusammenstellung und Besprechung der ziemlich umfangreichen Literatur findet sich wieder bei Arvid Odencrants (1).

Die grundlegende Arbeit stammt von K. Schwarzschild (37).

Leimbach, Schell, Brotherus und Vegard (31, 32, 33, 35) untersuchen die Abhängigkeit von p von der Wellenlänge und finden p, im Gegensatz zu der schon besprochenen Arbeit von Hnatek, konstant. Vegard gibt auch an, daß sich p nicht mit dem Schwärzungsgrade, also mit der wirkenden Lichtmenge, ändert. Sieht man jedoch seine Arbeitsweise genauer nach, so findet man, daß er die Lichtmengen nur in sehr geringem Maße geändert hat, so daß ihm die dabei auftretenden geringen Unterschiede leicht entgehen konnten, namentlich bei Verwendung einer Platte, die vielleicht an sich schon eine geringe Variabilität von p aufweist. Genaue Angaben über die verwendeten Lichtmengen und die erhaltenen Schwärzungen, die eine Nachprüfung seiner Resultate er-

möglichen würden, sind in seiner Arbeit nicht enthalten, ebensowenig übrigens wie in den meisten anderen, diesen Gegenstand betreffenden Arbeiten.

Eine ganze Reihe von Forschern (12—25) hat hingegen in überzeugender Weise die Veränderlichkeit von p mit der Lichtmenge dargetan; dabei halten sich die angegebenen Zahlenwerte für p durchaus in den, in der obigen Arbeit angegebenen Grenzen.

Die wertvollste Arbeit auf diesem Gebiete verdankt man wohl E. Kron, der bei der Betrachtung von Kurven gleicher Schwärzung zu der Vermutung kommt, daß für p bestimmte Grenzwerte existieren. Für Schleußner-Blau-Etikettplatte nimmt er als solche 0,8 und 1,2 an.

Doch ist mir bis jetzt noch keine Arbeit bekannt geworden, die eine gesetzmäßige Beziehung zwischen p und der wirkenden Lichtmenge aufstellt und die physikalische Bedeutung dieses Exponenten diskutiert.

III. Ein photographisches Schwärzungsgesetz.

1. Ableitung der mathematischen Beziehung zwischen S, i und t aus der empirischen, wahren Schwärzungskurve.

Wir haben schon eingangs die Forderung erhoben, daß bei einem allgemeinen Schwärzungsgesetz, wenn wir als die eine Variable die Schwärzung S wählen, der aus den anderen Variablen i und t bestehende Komplex von solcher Beschaffenheit sein muß, daß die in ihm ausgedrückten Versuchsbedingungen, gegen die erhaltene Schwärzung S angetragen, in allen Fällen, ohne Rücksicht auf die Art der Belichtung, ein und dieselbe Kurve liefern muß. Wir haben bereits gesehen, daß ein solcher Komplex nicht der gewöhnlich verwendete: $\lg(i\,t)$ ist, daß aber, wenigstens zunächst für die intermittente Belichtung durch den rotierenden Sektor, obige Darstellungsmöglichkeit durch den Ausdruck

$$\lg\left(i\,t\,n^{1-p}\left(\frac{\alpha}{360}\right)^{p}\right)$$

bei Annahme der Veränderlichkeit von p in der angegebenen Weise gegeben ist.

Nun stellt aber, wie dadurch deutlich wird, daß man in diesem Ausdruck die Tourenzahl n soweit sinken läßt, daß sie nur mehr $1/t$ ist, also

$$i\,t\,n^{1-p}\left(\frac{\alpha}{360}\right)^{p} = i\left(\frac{\alpha}{360}\,t\right)^{p} = i\,t'^{p}$$

wird, dieser Ausdruck nur den, auf die speziellen Verhältnisse bei der Belichtung durch den rotierenden Sektor übertragenen Fall der allgemeinen Beziehungen $i t^p$ dar; die mit den Ordinaten S und $i t^p$ bzw. $\lg(i t^p)$ gewonnene Schwärzungskurve stellt also die wahre, allerdings zunächst nur empirisch gewonnene Schwärzungskurve von der geforderten Eigenschaft dar.

Gelingt es nun, das Gesetz ausfindig zu machen, dem diese Kurve gehorcht, so haben wir damit das allgemeine Schwärzungsgesetz gewonnen.

Zunächst sei bemerkt, daß sich eine Anzahl Interpolationsformeln aufstellen lassen, die in sehr guter Weise in einem beträchtlichen Intervall die experimentellen Ergebnisse ausdrücken. Solche Formeln sind z. B.

$$S = \ln[u - (u - 1)]\, e^{\lg(i t^p)},$$

wo $u =$ ca. 0,61, eine Formel, die der von Hurter und Drieffield aufgestellten ähnlich ist; oder

$$S = u(\lg(i t^p)^v),$$

wo $u = 0{,}52$ und $v = 1{,}26$.

In einem weiteren Intervall versagen aber diese Formeln vollkommen, weil sie eben gewisse Grenzforderungen nicht erfüllen, die man an das wahre Schwärzungsgesetz stellen muß.

Diese Forderungen sind, daß einerseits bei verschwindendem $i t$ auch die Schwärzung verschwinden muß, andererseits, daß mit unendlich werdendem $i t$ die Schwärzung konstant wird. Diesen Bedingungen genügt augenscheinlich eine e-Funktion vom allgemeinen Typus $y = a e^{-\frac{b}{x}}$, der wir für unsern Fall die spezielle Form

$$S = m e^{-\frac{g}{\sqrt[3]{i t^p}}}$$

geben wollen und von der wir zunächst hypothetisch annehmen, sie stelle unsere empirisch gewonnene Funktion vollkommen dar. Durch Einsetzen zusammengehöriger, der empirischen Kurve entnommenen Wertpaare von S und $i t^p$ berechnen sich die Konstanten zu

$$g = 3{,}60 \quad \text{und} \quad m = 2{,}748,$$

woraus die spezielle Gleichung

$$S = 2{,}748\, e^{-\frac{3{,}60}{\sqrt[3]{i t^p}}}$$

folgt. Ihre Richtigkeit hat sie nun zunächst dadurch zu erweisen, daß sie die experimentell gefundenen Werte richtig wiedergibt.

2. Prüfung der Schwärzungsgleichung an den experimentell gewonnenen Ergebnissen.

Zu diesem Zwecke berechnen wir für eine Anzahl gewählter Werte von $\lg(i\,t^p)$ nach der Formel die zugehörigen Schwärzungen und erhalten so die in der folgenden Tabelle angegebenen Werte:

$\lg(i\,t^p)$	S	$\lg(i\,t^p)$	S	$\lg(i\,t^p)$	S
−0,401	0,0205	1,277	0,7119	2,888	1,857
−0,318	0,0277	1,50	0,88	3,00	1,918
−1,00	0,0185	1,661	1,005	3,50	2,150
0,001	0,0754	1,679	1,019	4,00	2,326
0,164	0,1148	2,00	1,265	4,50	2,452
0,426	0,2052	2,049	1,302	5,00	2,543
0,50	0,236	2,110	1,347	7,00	2,703
0,670	0,3193	2,390	1,547	10,00	2,744
0,857	0,4258	2,50	1,619	∞	2,748
1,00	0,513	2,519	1,633	0	0
1,169	0,633	2,705	1,750		

Vergleicht man die einschlägigen Zahlen dieser Tabelle mit den entsprechenden experimentell gewonnenen Ergebnissen an Hand der Kurve, so findet man vollkommene Übereinstimmung.

Dieses Resultat im Verein mit den obigen allgemeinen Betrachtungen berechtigen wohl zu dem Schluß, daß die oben angegebene Formel tatsächlich das allgemeine Schwärzungsgesetz derstellt.

3. Diskussion des Schwärzungsgesetzes.

Was die rein formale Seite der Gleichung betrifft, so sieht man, daß sie aus drei unabhängigen Variablen besteht, einfach also nur in einem dreidimensionalen Koordinatensystem darstellbar ist. Da dies aber in praxi schwierig ist, so kann man dadurch, daß man die eine Funktion in zwei Systeme teilt, zu einer Darstellungsmöglichkeit in einer Ebene gelangen. Zu diesem Zweck stellt man die p-Funktion gesondert dar und gewinnt so den zu jedem $i\,t$ gehörigen Wert von p und kann nun einfach S in Abhängigkeit von $i\,t^p$ bzw. $\lg(i\,t^p)$ auftragen. Diese Art der Darstellung ist von uns bereits verwendet worden.

Die Schwärzungskurve, von einem Wert 0 bei $i\,t^p = 0$ ausgehend, steigt anfangs bei kleinen Werten von $\lg(i\,t^p)$ nur schwach an, die Steigung nimmt aber rasch zu, durchläuft einen Wendepunkt und nimmt dann wieder rasch ab, um sich bei unendlich groß werdendem $i\,t^p$ asymptotisch einem konstanten Wert zu nähern. Dieser ist bestimmt durch die Größe der Konstante m, die unmittel-

bar die maximale Schwärzung angibt, die bei der betreffenden Plattensorte unter gegebenen Entwicklungsbedingungen erreichbar ist. Für die Steilheit der Kurve ist die Konstante g maßgebend.

Wie man aus der Kurve ersieht, kann von einem einheitlichen Mittelstück keine Rede sein, weil ein solches eben nicht im Wesen der Schwärzungsfunktion liegt. Alle hierüber angestellten Spekulationen sind deshalb unzweckmäßig.

Die Annahme der Allgemeingültigkeit des angegebenen Schwärzungsgesetzes findet eine weitere Stütze in dem Umstand, daß es die Teilvorgänge der Entstehung der photographischen Schwärzung klar zum Ausdruck bringt. Diese bestehen

1. aus der durch das Licht verursachten Veränderung des Bromsilbers, die die Entstehung des latenten Bildes zur Folge hat. Sie wird allein durch den Ausdruck $i\,t^{a+b e^{-c[\lg(i t)^2)]}}$ geregelt. Man kann diesen Ausdruck daher unter Verwendung eines von E. Kron (25) gebrauchten Begriffes auch als das Gesetz der „latenten Schwärzung" bezeichnen;

2. aus der „Entwicklung", die zur sichtbaren Schwärzung führt, die wieder in komplizierter Weise von der „latenten" Schwärzung abhängt.

Zu untersuchen wäre noch, in welcher Weise sich die Konstanten „m" und „g" mit den Entwicklungsbedingungen ändern.

Keinen Aufschluß gibt das Schwärzungsgesetz über das bei sehr starker Belichtung beobachtete Rückgängigwerden der maximalen Schwärzung, die sogenannte Solarisation. Man muß wohl annehmen, daß diese nicht im Wesen des durch die obige Formel ausgedrückten Primärprozesses liegt, sondern eine Wirkung von Folgereaktionen darstellt, wie ja auch sonst schon angenommen worden ist.

4. Prüfung des Schwärzungsgesetzes an einer weiteren Versuchsreihe.

Gewählt wurde wieder eine solche von Sheppard und Mees (38).

Als Lichtquelle diente wieder ein Acetylenbrenner. Die Helligkeit wurde auf 84,5 Meterkerzen konstant gehalten und nur die Belichtungszeit geändert. Da als Platten ebenfalls Wratten ordinary gewählt wurden, so kann zur Berechnung der p-Werte unsere frühere Kurve dienen. Umgekehrt kann dann, wenn mit diesen Werten richtige Resultate erhalten werden, die Richtigkeit obiger Auffassung

bestätigt werden. Entwickelt wurde 5 Min. mit n/10 Ferrooxalat bei 20° C. Die Entwicklungsart dieser Versuchsreihe war offenbar anders als bei der früher benutzten, bei der sie leider nicht angegeben ist; denn wir haben nun andere Werte für „m" und „g", die sich leicht aus zwei Messungen berechnen lassen:

$$m = 3{,}189 \qquad g = 3{,}258.$$

Unter Benutzung dieser Werte und der Versuchsdaten errechnen sich aus dem Schwärzungsgesetz die in folgender Tabelle angegebenen Dichten, neben denen die beobachteten ausgeführt sind.

Nr.	i	t	lg ($i\,t$)	p aus Kurve	lg $(i\,t)^p$	Dichte ber.	Dichte beob.
1	84,5	2,07 "	2,25	0,947	2,23	1,760	1,724
2	84,5	1,054	1,95	0,9785	1,95	1,537	1,520
3	84,5	0,528	1,65	1,0143	1,65	1,269	1,330
4	84,5	0,265	1,35	1,0525	1,32	0,997	1,020
5	84,5	0,133	1,05	1,092	0,97	0,678	0,707
6	84,5	0,067	0,75	1,1235	0,61	0,412	0,432
7	84,5	0,033	0,45	1,1485	0,23	0,209	0,232
8	84,5	0,017	0,15	1,1618	−0,14	0,085	0,065

Wie man aus der graphischen Darstellung (Fig. 2, kürzere Kurve) ersieht, weicht nur der dritte beobachtete Punkt erheblicher von der berechneten Kurve ab, sonst herrscht gute Übereinstimmung.

5. Folgerungen aus dem Schwärzungsgesetz für die praktische photographische Photometrie.

Da die angegebene Schwärzungsgleichung fünf Konstante erhält, so sind zu ihrer Bestimmung fünf einwandfreie Messungen notwendig.

Bisherige falsche Anwendung des Schwärzungsgesetzes.

In der Literatur (30) findet man nicht selten die Meinung vertreten, es sei

$$S = i t^p ,$$

wobei man sich p noch womöglich konstant denkt. Die Unrichtigkeit dieser, wohl von einer falschen Auffassung der Beziehung

$$S = f(i\,t^p)$$

herrührenden Ansicht, die ja, wenn wir an dem definierten Schwärzungsbegriff festhalten, an und für sich schon klar ist, wird natürlich durch das explicite Schwärzungsgesetz erst recht deutlich.

Gewarnt muß auch werden von einer falschen, aber bisher meist verwendeten Methode (30) den Wert für p so zu bestimmen,

daß man mit verschiedenen Belichtungszeiten und entsprechend geänderten Lichtintensitäten Aufnahmen macht, die zu gleichen Schwärzungen gehörigen Versuchsdaten in der Weise

$$i_1 t_1^p = i_2 t_2^p$$

in Beziehung setzt und daraus

$$p = \frac{\lg i_2 - \lg i_1}{\lg t_1 - \lg t_2}$$

berechnet.

Wie man aus der Schwärzungsgleichung ersieht, ist bei gleicher Schwärzung nur der Ausdruck

$$i_1 t_1^{p_1} = i_2 t_2^{p_2} = \text{const.},$$

wo $p_1 \neq p_2$. Nach der obigen Methode kann man also nur Mittelwerte von p in einem bestimmten Intervall berechnen. Streng gültig ist diese Methode nur bei sehr großen oder sehr kleinen $\lg(it)$, da man sich dann in den Gebieten bewegt, wo sich p nur wenig ändert. Man erhält so die Grenzwerte von p.

Diskussion der Verwendung rotierender Sektoren in der photographischen Photometrie und Sensitometrie.

Unsere Schwärzungsgleichung setzt uns nunmehr auch in den Stand unser Ausgangsproblem, die Verwendungsmöglichkeit rotierender Sektoren in der photographischen Photometrie, erfolgreich zu diskutieren und die von anderen Autoren, namentlich von Englisch und Schwarzschild, bei intermittierender Belichtung gewonnenen Resultate näher zu prüfen.

Da, wie wir gesehen haben, die intermittierende Belichtung in ihrer Wirkung, weil ihrem Wesen nach, völlig identisch mit der kontinuierlichen Belichtung ist, so steht selbstversändlich der Verwendung rotierender Sektoren kein prinzipielles Bedenken entgegen. Man hat nur dafür Sorge zu tragen, daß der für die Lichtwirkung verantwortliche Ausdruck $i t^{p = a + b e^{-c[\lg(it)]^2}}$ eine den Umständen dieser Belichtungsart angepaßten Anwendung erfährt, indem man ihn durch den wesensgleichen Ausdruck

$$i t n^{1-p} \left(\frac{\alpha}{360}\right)^p$$

ersetzt, also die Tourenzahl des Sektors, den Offnungswinkel und die Variabilität von p entsprechend berücksichtigt. Dies ist nun bisher nirgends geschehen, so daß alle älteren Angaben mit mehr oder weniger großen Fehlern behaftet sein müssen.

Da nun die Herstellung einer bekannten und konstanten Tourenzahl nicht gerade leicht ist, zum mindesten die an sich schon nicht

einfache Apparatur noch mehr kompliziert, so sind rotierende Sektoren gerade nicht sonderlich empfehlenswert und kontinuierliche Belichtung entschieden vorzuziehen, bei der auch die Rechnung sich etwas einfacher gestaltet.

Um zu zeigen, welch beträchtliche Unterschiede nach der alten Darstellungsweise zwischen kontinuierlicher und intermittierender Belichtung auftreten, haben wir diejenige Kurve berechnet, die Sheppard und Mees erhalten hätten, wenn sie zu ihren beiden Versuchsreihen mit 1520 und 9,5 Touren noch eine solche von

$$n = \frac{1}{t} = \frac{1}{300}$$

hinzugefügt hätten, was bei einer Versuchsdauer von 300 Sekunden eben der kontinuierlichen Belichtung entspricht. Wir haben diese Kurve auf Fig. 1 neben die anderen gezeichnet. Wie man durch Vergleich sieht, verursachen im Gegensatz zu gegenteiligen Ansichten gerade langsame Touren die relativ größten Unterschiede gegenüber kontinuierlicher Belichtung (selbstverständlich nur bei der alten Darstellungsweise), was besonders bei dem von Hand und notwendigerweise ungleichmäßig betriebenen Scheiner-Sensitometer zu beachten ist.

Die einer Intensitätsschwächung bei einer kontinuierlichen Belichtung gleichkommende Wirkung des Sektorausschnittes berechnet sich in folgender Weise, wobei wir uns die Verhältnisse an einem Fall der photographischen Spektralphotometrie, wo diese Frage hauptsächlich interessiert, klar machen wollen:

Gegeben seien zwei vollkommen gleiche Strahlenbündel, die der Einfachheit der Betrachtung halber von einer gleichmäßig flächenhaft ausgebreiteten, monochromatischen Lichtquelle geliefert seien. Sie würden, wenn sie frei auf die Platte auftreffen würden, beide mit der Intensität i_0 auf diese wirken. Schalten wir nun in den einen Strahlengang eine Farbstofflösung von der Transparenz

$$T = \frac{i}{i_0},$$

so wirkt nun auf die Platte in diesem Strahlengang die Intensität i. In den anderen Strahlengang sei ein rotierender Sektor von bestimmter Tourenzahl n eingeschaltet. Die in diesem Strahlengang wirkende Lichtintensität i_0 wird dadurch natürlich nicht geändert, sondern nur ihre zeitliche Wirksamkeit durch den Sektorausschnitt beschränkt. Es werde nun die Platte beiden Strahlengängen gleichmäßig lange ausgesetzt. Durch die Wahl eines bestimmten Sek-

torauschnittes können wir es nun erreichen, daß wir mit beiden Strahlengängen gleiche Schwärzung erzielen. Für diesen Fall gilt aber nach der Schwärzungsgleichung allgemein die Beziehung

$$i_1 t_1^{p_1} = i_2 t_2^{p_2},$$

was in unserem speziellen Falle die Gleichheit der Ausdrücke

$$i_0 T t^{p_1} = i_0 t \left(\frac{\alpha}{360}\right)^{p_2} n^{1-p_2}$$

bedingt. Es ist also

$$T = t^{1-p_1} \left(\frac{\alpha}{360}\right)^{p_2} n^{1-p_2}.$$

Die einer Intensitätsschwächung gleichkommende Wirkung des Sektorausschnittes wird also nur dann gleich $\frac{\alpha}{360}$, entsprechend dem physiologischen Talbotschen Satz, wenn $p_1 = p_2 = 1$ wird, was in manchen Fällen mit gewisser Annäherung, sicherlich aber nicht allgemein der Fall sein kann. So wird auch in dieser Form der Unterschied zwischen der physiologischen Lichtaufnahmefähigkeit und der photographischen Platte deutlich.

Gleichzeitig ist aus dieser Gleichung ersichtlich, daß die bei bestimmten Werten von i_0 und t erzielte Gleichheit der Schwärzungen bei Änderung eines oder der beiden Faktoren bei gleicher Sektorstellung durchaus nicht erhalten bleibt, da sich ja die p-Werte ändern. Ohne genaue Kenntnis der p-Gleichung ist deshalb die Verwendung rotierender Sektoren für Zwecke der photographischen Spektralphotometrie nicht einwandfrei.

Zur Prüfung der S. 42 mitgeteilten, von Englisch für intermittente Belichtung gefundenen Resultate müssen wir uns vor allem klar machen, was der „Wirkungsgrad“, an den Englisch seine Untersuchungen anknüpft, nach unserer Schwärzungsgleichung bedeutet. Englisch (39) bestimmt für jeden Abstand der Hefnerlampe, also für ein bestimmtes i, die Belichtungszeiten bei kontinuierlicher (t_k) und intermittierender Belichtung (t_i), die gleiche Schwärzung ergeben und nennt dann den Quotienten

$$\gamma = \frac{t_k}{t_i}$$

den „Wirkungsgrad“ der intermittierenden Belichtung.

Bei gleicher Schwärzung und gleicher Lichtintensität ist nun nach unserer Schwärzungsgleichung:

$$t_k^{p_1} = t_i \left(\frac{\alpha}{360}\right)^{p_2} n^{1-p_2}.$$

$$t_i = \frac{t_k}{\left(\frac{\alpha}{360}\right)^{p_2} n^{1-p_2}}$$

und

$$\gamma = \frac{t_k}{t_i} = t_k^{1-p_1} \left(\frac{\alpha}{360}\right)^{p_2} n^{1-p_2}.$$

Führt man noch das Verhältnis

$$\frac{\text{Pause}}{\text{Belichtung}} = \frac{360 - \alpha}{\alpha} = z$$

ein, so daß

$$\frac{\alpha}{360} = \frac{1}{1 + z},$$

so erhält man schließlich

$$\gamma = t_k^{1-p_1} \left(\frac{1}{1 + z}\right)^{p_2} n^{1-p_2}.$$

Vergleicht man diese Gleichung mit den Resultaten von Englisch, so sieht man, daß dieser die „γ" bestimmenden Faktoren richtig erkannt hat, daß Maß ihrer Wirkung jedoch nur unvollständig, da dieses eben von den jeweils geltenden p-Werten abhängt, namentlich davon, ob diese > 1 oder < 1 sind.

Auch Schwarzschilds (S. 42 zitierte) Resultate sind so zu beurteilen.

Lange schon haben photographische Methoden Eingang in die wissenschaftliche Forschung gefunden und ungewöhnlith starke Verbreitung erfahren, da die Photographie ein hervorragendes Mittel ist dauernde und objektive Dokumente oft nur einmaliger, komplizierter und sonst nur der subjektiven Beobachtung mit ihren großen Anforderungen an die augenblickliche Disponiertheit zugänglicher Ereignisse zu schaffen. Nicht oder nur unvollkommen anwendbar waren aber bisher solche Methoden, wo eine genaue Beziehung zwischen photographischer Schwärzung, wirkender Lichtintensität und Belichtungsdauer verlangt wurde.

Sollte diese Lücke durch das angegebene Schwärzungsgesetz ausgefüllt werden, so wäre damit ein Problem gelöst, um das sich die photographische Photometrie von jeher bemüht hat: es bedeutete die Einführung der Photographie als exaktes photometrisches Meßprinzip.

Literatur.

1) Eine gute Literaturzusammenstellung und Besprechung findet sich bei Arvid Odencrants, Zeitschr. f. wiss. Phot. **16**. Heft 4, 5, 6. 1916.

2) A. u. L. Lumière, Moniteur de la Photogr. **27**. 1887. Handbuch II, 26.

3) L. Weber, Photogr. Mitteilungen **31**. 71. 1894; Jahrbuch **9**. 408. 1895.

4) H. Th. Simon, Hab.-Schr. Erlangen 1896; Ann. d. Physik (3) **59.** 91. 1896.

5) J. Scheiner, Zeitschr. f. Instr. **14.** 201. 1894.

6) H. E. Howe, Physical Review Ser. II. **8.** 674. 1916.

7) W. de W. Abney, Phot. J. **18.** 56. 1893; Jahrb. **8.** 374. 1894, **9.** 123. 1895.

8) E. Englisch, Arch. f. wiss. Phot. **1.** 117. 1899.

9) K. Schwarzschild, Phot. Korr. **36.** 109, 171. 1899.

10) J. M. Éder, Handbuch III. 231.

11) Sheppard und Mees, Investigations S. 222 (deutsch 248). Hinkünftig wird nur nach der deutschen Ausgabe zitiert.

12) K. Schwarzschild, Photogr. Korr. **36.** 398. 1899; Jahrb. **14.** 161. 1900.

13) J. Precht, Arch. f. wiss. Phot. **1.** 187 1899.

14) E. Englisch, l. c.

15) A. Becker u. A. Werner, Zeitschr. f. wiss. Phot. **5.** 382. 1907.

16) A. Werner, Diss. Kiel 1907; Zeitschr. f. wiss. Phot. **6.** 25. 1908; Ann. d. Ph. (4) **24.** 164. 1907.

17) Sheppard und Mees, Unters. S. 239.

18) Turner, Rep. Brit. Ass. Dublin 1908, 604; Monthly Notices **69.** 69. 1908. The Observatory **32.** 166. 1909.

19) Tikhoff, Mitt. Pulbowo **3.** 31. 1909; C. R. **148.** 266. 1909.

20) J. A. Parkhurst, Astroph. J. **30.** 33. 1909.

21) H. E. Ives, Phys. Rev. **30.** 272. 1910; Astroph. J. **31.** 157. 1910.

22) J. Precht und E. Stenger, Zeitschr. f. wiss. Phot. **3.** 67. 1905.

23) R. W. Wallace und H. B. Lemon, Astroph. J. **29.** 146. 1909.

24) P. P. Koch, Ann. d. Ph. (4) **30.** 841. 1909.

25) E. Kron, Publ. Astroph. Obs. Potsdam 67, Band **22.** 5; Ann. d. Ph. (4) **41.** 751. 1913.

26) Chr. Winther, Zeitschr. f. wiss. Phot. **9.** 229. 1911.

27) Eine ähnliche Anschauung wird auch bei Frankenburger, Zeitschr. f. phys. Chemie **105.** 273. 1923 vertreten.

28) F. F. Martens, Verh. Phys. Ges. **4.** 138—166. 1902.

29) Im Gegensatz zu der Annahme von Frankenburger (l. c.) und Herzfeld, ebenda.

30) A. Hnatek, Zeitschr. f. wiss. Phot. **22.** 177. 1923.

31) G. Leimbach, Zeitschr. f. wiss. Phot. **7.** 157, 181. 1909.

32) C. Schell, Diss. Leipzig 1910.

33) Hj. V. Brotherus, Diss. Helsingfors 1912; Phys. Zeitschr. **12.** 193. 1911.

34) E. Baisch, Diss. Würzburg 1911; Ann. d. Phys. (4) **35.** 543. 1911.

35) L. Vegard, Ann. d. Phys. (4) **39** 111. 1912.

36) Weigert, Sitzungsber. d. kgl. preuß. Akad. d. Wiss. Berlin 641, 1921.

37) K. Schwarzschild, Publ. d. v. Kuffnerschen Sternwarte V, 1897.

38) l. c. S. 245.

39) l. c. S. 119.

Eingegangen am 20. Oktober 1925.

Der Einfluß starker Erhitzung auf die Eigenschaften photographischer Trockenplatten.

Von

Hugo Maria Kellner.

Mit 1 Figur im Text und 5 Figuren auf 1 Tafel.

Bei Nachprüfung einer Arbeit von Osamu Masaki (1), der angibt, daß photographische Trockenplatten durch Erhitzen während der Belichtung für Ultrarot empfindlich gemacht werden können, fand ich, daß dadurch zwar keine weitere Ausdehnung der Empfindlichkeit gegen Ultrarot stattfindet, wohl aber eine bedeutende allgemeine Empfindlichkeitszunahme, wie dies auch schon Abney (2) festgestellt hatte. Auch durch Erhitzen der Platten vor der Belichtung war in Übereinstimmung mit den Beobachtungen von Toth (3), Schumann (4), Henderson (5), Acworth (6) eine Empfindlichkeitssteigerung, wenn auch in kleinerem Maße, wahrzunehmen. Neu erscheint jedoch die Beobachtung des Verfassers zu sein, daß auch durch ein Erhitzen der Platten nach der Belichtung eine Empfindlichkeitssteigerung (7) eintreten kann. Die Erscheinung erhält dadurch einen viel umfassenderen Charakter, so daß es wünschenswert schien den Einfluß der Erhitzung vor wie nach der Belichtung einer systematischen, möglichst quantitativen Untersuchung zu unterziehen.

A. Experimentelle Ergebnisse.

I. Einfluß der Erhitzung auf die Beziehung zwischen wirksamer Lichtmenge und Schwärzung.

Die Untersuchung wurde in der Weise vorgenommen, daß in einem Schefferschen Röhrenphotometer (8) mit doppelter Lochreihe je zwei Trockenplattenstreifen gleichzeitig belichtet wurden, wovon je einer entweder vor oder nach der Belichtung erhitzt wurde. Das Erhitzen erfolgte auf einer elektrischen Heizplatte meist 4 Minuten lang bei verschiedenen Temperaturen, wobei teils die Schichtseite, teils die Glasseite der Trockenplatte auf der Heizfläche auflag. Erweitert wurden die Erhitzungsbedingungen noch dadurch, daß die Platten während des Erhitzens teilweise auf der von der

Heizfläche abgewendeten Seite durch einen in einiger Entfernung aufgestellten Ventilator gekühlt wurden. Im übrigen wurden Versuchs- und Vergleichsplatten vollkommen gleichmäßig behandelt.

Die quantitative Bestimmung einer Schwärzungs- bzw. Empfindlichkeitsänderung durch Erhitzen erfolgte durch die Feststellung der Anzahl der Felder, die auf der erhitzten Platte mehr bzw. weniger vorhanden waren als auf der unerhitzten Vergleichsplatte. Zwischenwerte wurden geschätzt.

Zur Untersuchung gelangten folgende Plattensorten: Perutz Silbereosin, Schleußner Panchroma, Viridin und Gelbetikett, Ilford Special Rapid Panchromatic, Perutz Uvachrom, Lomberg Ortho-Elur 22, Herzog Isodux-Sonja E. W. lichthoffrei, Agfa extra rapid, Hauff Ultrarapid und Kirschten Eisenberger Reform.

An Stelle des umfangreichen Materials führen wir als Beispiel aus unseren Laboratoriumsprotokollen nur die Versuchsreihe mit Hauff Ultrarapid-Platten an, wobei die Zahlen der Empfindlichkeitssteigerung Vielfache der Empfindlichkeit der Vergleichsplatte bedeuten:

Erhitzung vor,	nach Belichtg.	Temp. d. Heizplatte	Auf Heizplatte liegt Glass.	Schichts.	Ventilator tätig	Empfindlichkeitssteigerung
	×	100°	×			—
×		100°	×			2,25
	×	89—91	×			—
×		89—91	×			1,5
	×	79—81	×			—
×		79—81	×			minimal
	×	81	×		×	1,2
×		81	×		×	1,5
	×	88—89	×		×	minimal
×		88—89	×		×	2,25
	×	81		×	×	1,5
×		81		×	×	1,3
	×	88—89		×	×	minimal *)
×		88—89		×	×	3,4 *)

*) nur 2 Minuten erhitzt.

Wie sich aus unseren Versuchen ergab, ist die Größe des Erhitzungseffektes verschieden je nach dem

1. Zeitpunkt des Erhitzens relativ zur Belichtung.

Ein Erhitzen vor der Belichtung wirkt stärker empfindlichkeitssteigernd bei folgenden Plattensorten:

Plattensorte	Maximum d. erreichten Empf.-Steigerung bei Vorerhitzung	Unter gleich. Bedingungen erreichte Empf.-St. b. Nacherhitzung	Maximum d. überhaupt erreichten Empf.-St. bei Nacherhitzung
Silbereosin	2,5	minimal	1,5
Panchroma	3,4	keine	1,5
Isodux-Sonja	2,25	1,5	1,9
Ultrarapid	3,4	minimal	1,5
Reform	2,25	minimal	1,3

Bei einer der Belichtung nachfolgenden Erhitzung zeigten die größere Empfindlichkeitssteigerung folgende Platten:

Plattensorte	Maximum d. erreichten Empf.-Steigerung bei Nacherhitzung	Unter gleich. Umständen erreichte Empf.-St. bei Vorerhitzung	Maximum d. überhaupt erreichten Empf.-St. bei Vorerhitzung
Viridin	1,8	1,5	1,5
Gelbetikett	1,5	keine	1,3
Ilford Panchr. . . .	2,25	—	1,5
Ortho-Elur 22 . . .	2	1,4	1,5

Eine bei Vor- und Nacherhitzen ziemlich gleichbleibende Empfindlichkeitssteigerung zeigen Uvachrom [2] und Agfa extra rapid [1,5].

Die erste Gruppe umfaßt nur minder- bis sehr schlecht allgemein empfindliche Platten, während zur zweiten nur sehr hochempfindliche gehören.

Der Nacherhitzungseffekt ist durchschnittlich bedeutend kleiner als die Wirkung der Vorerhitzung.

2. Art des Erhitzens.

Die Größe des Erhitzungseffektes ist bei den einzelnen Plattensorten verschieden, je nachdem sie mit der Glasseite oder mit der Schichtseite auf der Heizplatte liegend erhitzt worden waren, ferner je nachdem der Ventilator tätig war oder nicht. Im allgemeinen scheint beim Nacherhitzen die Kombination Schichtseite auf Heizfläche günstiger zu wirken; nur bei dünnen Emulsionen (Panchroma und Reform) ist das Umgekehrte der Fall.

3. Höhe der Temperatur.

Meist erfolgt bei gleichbleibender Erhitzungsdauer mit steigender Temperatur eine Zunahme der Empfindlichkeitssteigerung bis zu einem gewöhnlich um 90° liegenden Optimum, worauf sie dann wieder geringer wird bis zu der rasch darauf folgenden Temperatur der Schleierbildung. Bei einigen Plattensorten nimmt die Empfindlichkeitssteigerung bis zu dieser Temperatur zu, ohne ein Optimum zu zeigen.

4. Dauer des Erhitzens.

Zur Untersuchung dieses Einflußes wurden Platten, die in der früher beschriebenen Weise belichtet worden waren, in eine Blechdose eingeschlossen und in einem Thermostaten bei 78° 30, 60, 120 und 240 Minuten erhitzt. Dabei ergaben sich folgende Resultate:

Plattensorte	Empfindlichkeitssteigerung bei Vorerhitzung von				Nacherhitzung von			
	30	60	120	240	30	60	120	240
	Minuten				Minuten			
Panchroma	minim.	1,5	3	5,0	keine	1,5	1,5	keine
Viridin	keine	1,4	1,4	(1,3)	1,5	1,5	1,5	(1,25)
Gelbetikett	keine	1,4	1,3	(1,5)	1,5	1,5	2	keine

Die eingeklammerten Werte sind wegen Schleiers nicht einwandfrei.

Die Nacherhitzungswirkung scheint ein zeitliches Optimum zu durchlaufen.

5. Feuchtigkeitsgehalt der Luft.

Wie Vergleiche von in gewöhnlicher und mit Phosphorpentoxyd getrockneter Luft erhitzten Platten zeigten, wirkt hohe Trockenheit im allgemeinen vermindernd auf den Erhitzungseffekt ein und zwar anscheinend stärker bei der Vorerhitzung. Das steht im Widerspruch zu der Ansicht von Lüppo-Cramer (9). Auffallend ist, daß die mit P_2O_5 erhitzten Platten bedeutend klarer bleiben als die ohne Trockenmittel erhitzten.

Im Gegensatz zu den bisher besprochenen Fällen zeigte die Kranzeder Deutsche Imperial-Platte nach Lüppo-Cramer einen geringen, aber ausgesprochen negativen Erhitzungseffekt. Es handelt sich hier um eine flau arbeitende und leicht zu Schleier neigende sehr hoch empfindliche Platte. Auch bei Viridin, Gelbetikett und Ortho-Elur 22 konnte unter Umständen ein negativer Effekt beobachtet werden und zwar immer in Kombination Glasseite der Platte auf Heizfläche beim Vorerhitzen, auf das diese hochempfindlichen Platten überhaupt wenig reagieren.

Versuche bei spektral zerlegtem Licht mit Agfa extra rapid, Lomberg Ortho-Elur 22 und Ilford Special Rapid Panchromatic Platten, die in der Weise angestellt wurden, daß Spektralaufnahmen bei abgestuften Lichtintensitäten mit Hilfe eines Schefferschen Stufenspaltes (Verhältnis der Spaltbreiten und damit der Lichtintensitäten 2 : 4 : 8 : 16 : 32 : 64 : 128) mit un-, vor- und nacherhitzten

Platten gemacht, diese ausphotometriert und in Kurven mit Wellenlängen und Schwärzungen $\left(\lg \frac{i}{i_0}\right)$ als Ordinaten dargestellt wurden, zeigten, daß der Empfindlichkeitsbereich und die Lage der Hauptmaxima im allgemeinen erhalten bleiben, wenn auch die Höhe der letzteren meist eine bedeutende Steigerung erfährt. Zu beobachten war ferner das Verschwinden von Nebenmaxima und das Auftreten von neuen Wendepunkten sowie teilweise ein deutlicher Unterschied zwischen Vor- und Nacherhitzungseffekt.

In Fig. 1 sind die auf eben angegebene Weise gewonnenen Schwärzungskurven der Agfa extra rapid Platte (—— unerhitzt, ··· vorerhitzt, - - - nacherhitzt) abgebildet. Wie diese besonders interessante Versuchsreihe zeigt, haben die einander ähnlichen Kurven der erhitzten Platten gegenüber den der unerhitzten Platte insofern ein stark verändertes Aussehen, als einerseits der gegen das rote Ende zu gelegene Wendepunkt, der offenbar ein zweites Empfindlichkeitsmaximum anzeigt, durch das Erhitzen verschwunden ist, während andererseits auf der violetten Seite der nach einwärts gebogene konkave Kurvenzug in einen konvexen übergegangen ist. Durch diese Veränderungen wurde die Lage des Schwerpunktes der von der größten Kurve der unerhitzten Platte umschriebenen Fläche von 476,5 mμ nach ungefähr 467 mμ verschoben.

S 2.0 1.5 1.0 0.5
λ 550 500 450 400

Fig. 1.

Bei entsprechend im Ultraviolett angestellten Versuchen mit Schleußner Gelbetikett-Platten war bemerkenswert, daß das ohne Erhitzen und bei Nacherhitzen bei 420—430 mμ liegende Empfindlichkeitsmaximum durch Vorerhitzen nach 440—450 mμ verschoben wurde.

II. Einfluß der Erhitzung auf das latente Bild.

Die diesbezügliche Untersuchungsmethode bestand darin, daß Photometeraufnahmen, die in der früher beschriebenen Weise hergestellt und erhitzt worden waren, vor dem Entwickeln fixiert wurden, so daß alles unveränderte Bromsilber aus der Platte weggelöst wurde. Die durch nachfolgende physikalische Entwicklung (10) hervorgerufene Schwärzung ist dann direkt proportional der vorhandenen Substanzmenge des latenten Bildes. Zur Erhitzung wurden die Platten in einer Blechdose in einen elektrisch geheizten Trockenschrank gebracht. Die Resultate sind in folgender Tabelle angegeben:

Plattensorte	Empfindlichkeitssteigerung bei der Temp. von 88° und einer Erhitzungsdauer von			
	30 Minuten		60 Minuten	
	nacherh.	vorerh.	nacherh.	vorerh.
Viridin	minimal	1,5	negativ	1,5
Agfa extra rapid . . .	—	1,5	keine	keine
Silbereosin	3	1,5	1,5	3,3
Panchroma	1,5	1,5	1,3	3

Die latente Bildsubstanz hat also im allgemeinen durch Erhitzen zugenommen. Bei der längeren Erhitzungsdauer ist jedoch in allen Fällen ein Zurückgehen des Nacherhitzungseffektes zu beobachten, also eine Wiederverminderung der Keimsubstanz, was mit den schon erwähnten Versuchen bei chemischer Entwicklung parallel geht.

III. Einfluß der Erhitzung auf die Größe des Bromsilberkorns.

Unbehandelte Schichten photographischer Platten (Schleußner Panchroma, Perutz Silbereosin und Agfa extra rapid) wurden mit einer Rasierklinge bis auf eine äußerst dünne Schicht abgeschabt und diese mit Hilfe der großen mikrophotographischen Einrichtung von Zeiss bei einer Vergrößerung von 3400 (num. Apertur 1,25) unerhitzt und 15, 75 und 225 Minuten bei 100° erhitzt an identischen Stellen aufgenommen (s. Fig. 2 u. 3, Tafel I, Agfa Extrarapid unerhitzt und 225 Min. erhitzt). Bei jeder Serie wurde nun eine Anzahl identischer Bromsilberkörner auf dem Mikrophotogramm ausgewählt, deren Größe eine von den kleinsten bis zu den größten beobachteten Körnern aufsteigende Reihe bildeten, und mit einem Vergrößerungsapparat auf Bromsilberpapier noch weiter bis auf das 40000fache vergrößert, während gleichzeitig ein Maßnetz mit einkopiert wurde, das die Dimensionen unmittelbar in μ abzulesen gestattete.

Wie sich herausstellte, sind die durch Erhitzen hervorgerufenen Korngrößenänderungen sehr gering. Beim Ausmessen der einzelnen Körner, das naturgemäß mit großen Fehlern behaftet ist, da die Begrenzungen der Körner auf den Aufnahmen verwaschen sind, war nur bei der Panchroma-Serie eine einheitliche Linie zu beobachten und zwar in dem Sinne, daß die großen Körner durch Erhitzen zugenommen hatten, die mittleren ungefähr gleichgeblieben und die kleineren abgenommen hatten, also ganz im Sinne der auch sonst beobachteten Sammelkristallisation. Die größte beobachtete Zunahme in der Fläche bewegte sich in der Größenordnung $5 \cdot 10^{-7}$ mm², die größte Abnahme $3 \cdot 10^{-7}$ mm². Im Mittel sind die Größenänderungen sehr viel kleiner. Gegenüber dieser auf so reichhaltiges Material gestützter Feststellung muß die Beobachtung von Bellach (11), daß bei mehrtägigem Trocknen (unsere Manipulation wirkt doch wahrscheinlich noch energischer) eine mittlere Zusammenziehung der Korngröße um $0{,}67 \cdot 10^{-5}$ mm² stattfinde, wohl als irrtümlich bezeichnet werden.

Ob es sich übrigens bei den Bromsilberkörnern in allen Fällen um Kristallindividuen handelt, wie vielfach angenommen wird, kann aus unseren Aufnahmen nicht geschlossen werden, da nur die großen Körner der Agfa-Emulsion in größerer Zahl einen ausgesprochen kristallinen Habitus aufwiesen.

IV. Einfluß der Erhitzung auf die Dicke der Bromsilberschicht und die Verteilung der Körner in ihr.

Von unerhitzten und verschieden lang erhitzten, sonst unbehandelten Schichten von Schleußner Panchroma und Agfa extra rapid wurden Mikrotomschnitte quer zur Dicke der Schicht angefertigt und mikrophotographisch aufgenommen. Die Temperatur der Heizplatte betrug 78—79°. Die Schichtdickenänderungen sind in nachfolgender Tabelle angegeben:

Präparierte Emulsion	Erhitzungs- Art	Erhitzungs- Dauer	Schichtbreite
Schleußner Panchroma	nicht erhitzt	—	66,8 μ
	Glass. auf Heizplatte	10 Min.	79,4 μ
	Schichts. auf Heizplatte	90 „	54,2 μ
	Glass. auf Heizplatte	90 „	61,1 μ
Agfa extra rapid	nicht erhitzt	—	149 μ
	Schichts. auf Heizplatte	10 Min.	149 μ
	Glass. auf Heizplatte	10 „	153 μ
	Schichts. auf Heizplatte	90 „	122 μ
	Glass. auf Heizplatte	90 „	142 μ

Die Erhitzung erfolgte in allen Fällen bei tätigem Ventilator.

Auffallend ist, daß in beiden Fällen bei der Kombination Glass. auf Heizplatte eine Dickenzunahme erfolgte gerade bei der Erhitzungsdauer, die für die Empfindlichkeitssteigerung besonders in Frage kommt.

Auf den Mikrophotogrammen der länger erhitzten Schichten war infolge der starken, wahrscheinlich durch Wasserabgabe erfolgten Schrumpfung eine Konzentrationserhöhung der Bromsilberkörner zu beobachten. Beachtlich ist in diesem Zusammenhang das Zurückgehen der Empfindlichkeitssteigerung bei längerem Erhitzen und bei Anwendung eines Trockenmittels.

V. Einfluß der Erhitzung auf die Verteilung der Silberkörner in den entwickelten Schichten.

Die diesbezügliche Untersuchung erfolgte dadurch, daß bei einigen der früher erwähnten, unerhitzten und erhitzten Photometeraufnahmen (Hauff Ultrarapid, Agfa extra rapid und Kranseder Imperial) mit Hilfe des Mikroskops durch entsprechendes Verstellen der Feinmeßschraube die Anzahl der Silberkörner in verschiedenen Schichtniveaus in bezüglich empfangener Lichtmenge und erreichter Schwärzung zusammengehörigen Feldern bestimmt wurde. Die Versuchsdaten für Hauff Ultrarapid waren folgende:

Aufn. Nr.	Feld Nr.	Art	Erhitzungsdauer	Temp.	Wirks. gewes. rel. Lichtmenge	Gemessene Schwärzung
1	I	unerh.	—	—	3,4	0,194
2	I	Vorerh.	2 Min.	89°	3,4	0,471
2	IV	„	2 Min.	89°	1	0,188

Das Erhitzen war mit der Schichtseite auf der Heizfläche bei tätigem Ventilator erfolgt.

Die Auszählung der Körner erfolgte an je zwei verschiedenen Stellen jedes Feldes in einem Quadrat von 2500 μ^2 Fläche. Ein Intervall der Feinmeßschraube entsprach 2 μ. Die Resultate waren bei Hauff Ultrarapid die in folgender Tabelle angegebenen.

Neben dieser Untersuchung in horizontalen Schichten wurde noch eine solche in vertikaler Richtung in der Weise angestellt, daß von den eben angegebenen Feldern Mikrotomschnitte quer zur Schicht angefertigt und mikrophotographisch aufgenommen wurden (Vergrößerung 830, num. Apertur 0,65). Die Aufnahmen sind in den Figuren 4—6 dargestellt.

Aufn. Nr.	Feld-Nr.	Serie								Gesamtkörnerzahl
1	I	1	Feinst.	17,5	16	14,5	13	11,5		
			Körnerz.	20	52	42	81	95		**290**
		2	Feinst.	17,5	16	14,5	13	11,5		
			Körnerz.	23	50	51	82	88		**294**
2	I	1	Feinst.	17,3	15,8	14,3	12,8	11,3		
			Körnerz.	100	109	70	31	20		**330**
		2	Feinst.	18,5	18,0	17,0	15,5	14,0		
			Körnerz.	54	183	133	58	24		**352**
2	IV	1	Feinst.	19,5	18	16,5	15	13,5	12	
			Körnerz.	74	43	38	28	32	28	**306**
		2	Feinst.	19	17,5	16	14,5	13	11,5	
			Körnerz.	83	73	49	41	38	22	**306**

Wie aus obiger Tabelle ersichtlich ist, befindet sich die Hauptmasse der Körner bei der unerhitzten Platte auf der Glasseite der Schicht, während dagegen bei Feld I der vorerhitzten Platte die Ansammlung auf der Luftseite der Schicht stattgefunden hat, was auch durch das Mikrophotogramm bestätigt wird.

Trotz gleicher wirksamer Lichtintensitäten hat die Zahl der Körner durch Vorerhitzen zugenommen, im Mittel von 292 auf 341 pro 2500 μ^2, doch weitaus nicht in dem Verhältnis der beobachteten Dichtenzunahme (0,94 : 0,471). Dies hat darin seinen Grund, daß bei der vorerhitzten Platte die Silberkörner in einer viel dichteren Packung sich befinden und dadurch, trotz verhältnismäßig geringer Kornzahlzunahme, eine viel stärker blendende Wirkung auf das durchtretende Licht ausüben.

Feld IV der vorerhitzten Platte zeigt ungefähr die gleiche Kornzahl wie die unerhitzte Platte, trotzdem nur $^1/_{3,4}$ der Lichtintensität gewirkt hat. Die geringere Lichtintensität hat, wie man aus dem Vergleich mit Feld I ersieht, die Bildung einer relativ viel größeren Kornzahl bewirkt. Daß hier Kornzahl und Dichte nahezu parallel gehen, hat seine Ursache darin, daß bei der unerhitzten Platte und Feld IV der vorerhitzten die Packungsdichte der Körner analog ist, wie ein Blick auf die Photographien lehrt.

Stellt man aus den Zahlen der obigen Tabelle die Körnerverteilungskurven mit Schichthöhe und Kornzahl als Ordinaten auf, so weisen diese mehrere Maxima auf, wofür auch auf den Aufnahmen vielleicht gewisse Andeutungen vorhanden sind.

Bei Feld I der vorerhitzten Platte hat, bei der starken Dichtenzunahme gegenüber der unerhitzten Platte wider Erwarten, die mittlere Korngröße sogar abgenommen, wie ein Vergleich der Figuren 4 und 5 zeigt.

In analoger Weise mit Agfa extra rapid-Platten angestellte Versuche ließen eine Zunahme der schon bei der unerhitzten Platte vorhandenen Kornanhäufung an der Luftseite der Schicht durch Erhitzen erkennen.

B. Zusammenfassung und Deutung der experimentellen Ergebnisse.

Die Resultate unserer Experimente lassen sich kurz folgendermaßen wiedergeben:

1. Die Erhitzung photographischer Trockenplatten hat im allgemeinen eine Erhöhung der optischen Dichte (Schwärzung) des entwickelten Negatives zur Folge.

2. Die Größe des Effektes ist abhängig
   a) vom Zeitpunkt des Erhitzens relativ zur Belichtung;
   Erhitzen während der Belichtung wirkt besonders stark.
   Erhitzen vor der Belichtung wirkt besonders empfindlichkeitssteigernd bei schlechtempfindlichen Platten.
   Erhitzen nach der Belichtung ist bei allen Plattensorten in ungefähr gleicher Stärke wirksam, jedoch geringer als Erhitzen vor der Belichtung.
   b) von der Art des Erhitzens. Die Heizung mit Temperaturgefälle von der Luft- zur Glasseite der Schicht ist, mit Ausnahme dünner Emulsionen, bei Erhitzen nach der Belichtung besonders wirksam.
   c) von der Temperatur und Dauer des Erhitzens, wobei teilweise ein Optimum zu erkennen ist.
   d) vom Feuchtigkeitsgehalt der Gelatine derart, daß bei scharfer Trocknung die Empfindlichkeitssteigerung zurückgeht.

3. Durch Erhitzen tritt unter Umständen eine Veränderung der spektralen Empfindlichkeit der Platte ein.

4. Nennenswerte Größenänderungen der Bromsilberkörner treten nicht auf.

5. Die Bromsilberschicht scheint im empfindlichkeitssteigernden Zeitintervall durch Erhitzen an Dicke zuzunehmen.

6. Die Zahl der Silberkörner nimmt durch Erhitzen zu, relativ stärker bei geringen Lichtintensitäten.

7. Durch Erhitzen tritt meist eine dichtere Packung der Silberkörner in der Oberflächenschicht ein.

Fassen wir die bei der Erhitzung auftretenden Erscheinungen als Ganzes ins Auge, so kann es nicht zweifelhaft sein, daß wir es hier mit dem Endstadium des sogenannten Reifungsprozesses photographischer Emulsionen zu tun haben, mit unseren Beobachtungen also neues Material zur Aufklärung dieses in seinem Wesen immer noch rätselvollen Vorgangs haben.

Die Reifung besteht bekanntlich darin, daß frisch hergestellte Halogensilberemulsionen, die einen geringen Grad von Empfindlichkeit zeigen, durch gewisse Zusätze in der Kälte (meist Ammoniak) oder durch Erhitzen empfindlicher gemacht werden, wobei äußerlich sichtbar eine Vergrößerung der Halogensilberkörner einhergeht. Das Maß für das Fortschreiten des Prozeßes bildet also die Zunahme der „Empfindlichkeit". Man versteht darunter die Beziehung zwischen wirksamer Lichtmenge und erreichter Schwärzung, die angibt, welche Lichtmenge notwendig ist, um eine bestimmte bzw. eine eben noch sichtbare Schwärzung hervorzurufen. Die so definierte Empfindlichkeit ist nun aber äußerst komplexer Natur; denn die Schwärzung hängt außer von der wirksamen Lichtmenge noch von der Art der Belichtung (kontinuierlich, intermittierend), den Bedingungen des Entwickelns und Trocknens und in besonders komplizierter Weise von der Art der lichtempfindlichen Emulsion ab, so von deren qualitativer und quantitativer chemischer Zusammensetzung bezüglich Gelatine, Halogensilber und sonstigen Zusätzen, namentlich aber von deren physikalischer Beschaffenheit. Von letzterer und deren Änderungen hängt also, wenn wir die Belichtungs- und Entwicklungsbedingungen konstant halten und auch die chemische Zusammensetzung der Emulsion durch die erfolgte Mischung der Komponenten gegeben ist, die Empfindlichkeitszunahme bei der Reifung ab.

Die physikalische Natur der photographischen Emulsion ist nun gegeben durch ihre Besonderheit als kolloides System, ihren Feuchtigkeitsgehalt, die Verteilung der Halogensilberkörner nach verschiedenen Schichtniveaus, die Zahl und Größe der Körner, die an ihrer Oberfläche wirkenden Kräfte, die Struktur dieser Körner selbst und endlich den Zustand der kleinsten und für den eigentlichen photochemischen Vorgang entscheidenden Einheiten, der Moleküle, Ionen und Elektronen.

Die Frage ist nun, welcher dieser Faktoren, die wohl alle mehr oder weniger wirksam sein werden, die Reifung in ihrer empfind-

lichkeitssteigernden Wirkung entscheidend beeinflußt. — Aus unseren Versuchen geht hervor, daß, wenigstens für deren letztes Stadium, eine Zunahme der Korngröße, so wichtig diese in der vorhergehenden Periode sein mag, nicht ausschlaggebend sein kann, eine Ansicht, die auch von Lüpo-Cramer (12) und Storr (13) geteilt wird.

Die Bildung von Adsorptionsverbindungen der Gelatine oder anderer, in der Emulsion enthaltener Ionen an der Oberfläche des Korns (14), die bei Belichtung leichter als das Bromion ein Elektron an ein Silberion abgeben und somit eine erhöhte Lichtempfindlichkeit zur Folge hat, mag wohl in manchen Fällen stattfinden, erklärt aber nicht eine Reifungsmöglichkeit auch nach der Belichtung, die wir in der empfindlichkeitssteigernden Wirkung der Erhitzung nach der Exposition verwirklicht sehen müssen, da sich diese weder mikro- noch makroskopisch prinzipiell von dem Effekt der Erhitzung vor der Belichtung unterscheidet.

Auch sonst ist bei der Heranziehung der Wirksamkeit der Gelatine beim Reifungsprozeß Vorsicht geboten. Denn Schaum und Braun (15) haben nachgewiesen, daß auch gelatinefreies Halogensilber reifungsfähig ist, und damit übereinstimmend hat Acworth (16) gefunden, daß bindemittelfreies Chlor-, Brom- und Jodsilber durch Erhitzen an Empfindlichkeit zunimmt.

In diesem Zusammenhang und in Anlehnung an unsere Versuche möchten wir die Richtigkeit der zuerst von Eder geäußerten und neuerdings von Lüppo-Cramer (17) vertretenen Auffassung der Reifung als Bildung von durch die Gelatine reduzierten Silberkeimen, die den „Belichtungskeimen die Entstehung erleichtern sollen", in dieser Form stark in Zweifel ziehen. Denn einmal findet schon Eder, daß Emulsionen trotz beginnenden Schleiers sehr unempfindlich sein können und aus unseren Versuchen geht hervor, daß in vielen Fällen das Maximum der Empfindlichkeitssteigerung bei einer Temperatur eintritt, die unterhalb derjenigen liegt, bei der Schleier auftritt, während doch nach obiger Auffassung ein kontinuierlicher Anstieg der Empfindlichkeit bis zu letzterer Temperatur ohne Optimumbildung stattfinden müßte. Im Gegensatz dazu und in Übereinstimmung mit Eder konnten wir im Gebiete des Wärmeschleiers häufig ein Zurückgehen der Empfindlichkeit feststellen. Durch ihre bloße Gegenwart können übrigens die von Lüppo-Cramer angenommenen Reduktions-Silberkeime auch nicht wirken. Dies wäre wohl bei Auslösung eines Übersättigungszustandes

möglich; um einen solchen handelt es sich aber bei der Lichtwirkung gar nicht. Die katalytische Wirksamkeit müßte also in der wenigstens intermediären Bildung von Zwischenverbindungen liegen. Daß die Lüppo-Cramersche Auffassung auch den von uns beobachteten Nacherhitzungseffekt nicht erklärt, braucht wohl kaum erwähnt zu werden.

Eine Hypothese, die geeignet ist, die Beobachtungen in viel umfassenderer Weise wiederzugeben, schließt sich an eine Beobachtung von R. Zsigmondy an (18), daß bei Fällung eines Kolloids die Teilchenvergrößerung unter Umständen dadurch zustande kommen kann, das mehrere kleine Teilchen, die „Primärteilchen" nach Mecklenburg (19), ohne ihre Individualität einzubüßen, zu größeren Komplexen, den „Sekundärteilchen", sich vereinigen. In Übertragung dieser Anschauung auf den photographischen Reifungsprozeß faßt K. Mees (20) diesen in der Weise auf (21), daß kleine Kristalle von Halogensilber unter Einschluß von Gelatine zu einem größeren Korn zusammentreten. Gleichzeitig geht aber ein anderer Prozeß vor sich, der darin besteht, daß innerhalb des Korns unter Ausscheidung von Gelatine kleinere Primärteilchen zu größeren zusammenwachsen, wodurch natürlich die Zahl der Primärteilchen im Korn sinkt. Die kleinste, die Entwicklung begrenzende Einheit bildet ein Primärteilchen, das, um entwickelbar zu sein, mindestens an einem Punkt vom Licht affiziert sein muß. Daraus folgt unmittelbar die größere Lichtempfindlichkeit der im allgemeinen aus größeren Primärteilchen bestehenden Körner und andererseits die Möglichkeit einer Reifungszunahme nach Beendigung des eigentlichen Kornwachstums und auch nach erfolgter Belichtung. Auch ein Einfluß der Feuchtigkeit ist so vorherzusehen.

Einer maßgebenden Rolle der Gelatine im obigen Sinne, wie sie auch besonders von Quincke (22) vertreten wird, können wir aber nicht zustimmen, da sich so große Veränderungen der inneren Struktur des Korns auch in dessen äußerer Form und Größe bemerkbar machen müßten, was aber nach unseren Versuchen nicht der Fall ist. Es könnte sich höchstens um gewisse Kontaktverbesserungen der Primärteilchen handeln, die ohne größere Volum- und Formänderungen vor sich gehen.

Daß die eben angeführte Hypothese nicht ausreichend ist; geht schon daraus hervor, daß wir mit der Empfindlichkeitssteigerung auch eine Vermehrung der Silberkörner und eine Zunahme der latenten Bildsubstanz feststellten, die eine Folge einer Zunahme der

primären Lichtreaktionen durch den Reifungsvorgang darstellt, was nur möglich ist, wenn auch der Energiezustand der den eigentlichen Lichtvorgang bestimmenden Moleküle, Ionen und Elektronen durch die Reifung beeinflußt worden ist, also eine Lichtempfindlichkeitszunahme im wahren Sinne stattgefunden hat.

Wie wir durch eine Überschlagsrechnung mit Hilfe der Wienschen Formel feststellten, kam bei unseren Versuchen Wärmestrahlung als Energiequelle nicht in Frage, eine Energiezufuhr konnte also nur in Form von Wärme im kinetischen Sinne erfolgen. Über den dabei wirksamen Mechanismus machen wir uns folgende Vorstellung, wobei wir uns wohl bewußt bleiben, daß ihr von Seiten des Äpuivalentgesetzes, falls dieses in der bis jetzt diskutierten Form strenge Gültigkeit haben sollte, gewisse Schwierigkeiten im Wege stehen.

Wir nehmen an, daß für das Valenzelektron des Bromions mehrere Bahnen von mehr oder weniger großer Stabilität entsprechend verschiedenen Energieinhalten des Elektrons existieren, von denen normalerweise die innerste, dem niedrigsten Energieinhalt entsprechende, besetzt ist. Durch strahlende Energie kann das Valenzelektron aus dieser herausgehoben werden und zwar wird bei genügend großem Energiequantum völlige Dissoziation erfolgen. Das entweichende Elektron findet ein Silberion als Akzeptor und damit ist ein „Keim“ des latenten Bildes geschaffen. Ist nun aber das zugeführte Energiequantum nicht groß genug, so findet nur eine Hebung des Elektrons auf eine, vom Kern weiter entfernte, energiereichere Bahn statt.

Dieser Vorgang kann auch durch Wärme erfolgen, entweder durch Zusammenstoß oder durch Nähewirkung. Der Reifungsvorgang würde dann in der Ausbildung einer Anzahl aktivierter Bromionen bestehen, ohne daß bereits merkliche Mengen völlig oxydierter Bromionen gebildet werden, was allerdings bei zu lange fortgesetztem Reifen eintritt und in Schleierbildung beim Entwickeln auch ohne Belichtung sich äußert.

Wie man sieht, haben diese Gedankengänge Ähnlichkeit mit der Lenardschen Phosphortheorie.

Nun ist es klar, daß eine geringere Lichtmenge hinreichen wird, um ein durch Reifen aktiviertes Elektron abzudissoziieren und umgekehrt die Möglichkeit besteht, daß die Wärme ein durch die Belichtung aktiviertes Bromion nachträglich dissoziiert. Damit wäre der beobachtete Wärmeeffekt vor und nach der Belichtung erklärt.

Die Zahl der aktivierten Bromionen braucht übrigens im Einklang mit dem Maxwellschen Energieverteilungssatz nur äußerst gering zu sein, entsprechend der geringen Substanz des latenten Bildes. Zur sichtbaren, nicht entwickelten Schwärzung wäre dann die dem oben definierten normalen Energieinhalt entsprechende viel größere Lichtenergie notwendig. Die Art der Energieverteilung findet ihren Ausdruck in der „Gradation“ der Platte.

Die eben gegebene Deutung des Reifungsprozesses findet eine wichtige Stütze in der Besonderheit der Lichtaufnahme durch die photographische Platte, die wir anläßlich der Aufstellung eines photographischen Schwärzungsgesetzes dargetan haben (23).

Da durch unsere Hypothese ja nur die eigentliche Empfindlichkeitszunahme durch Steigerung der Zahl der primären Lichtreaktionen in Betracht gezogen wird, so haben nach ihr auch die oben angeführten Reifungsfaktoren, Korngröße und Konstruktur, noch ihre volle Bedeutung. Denn diese sind ja dafür ausschlaggebend, zu welchem Grade der Schwärzung eine bestimmte Zahl von Primärreaktionen durch die Entwicklung führt. So können wir uns, um zwei extreme, in Wirklichkeit zwar kaum vorkommende Fälle herauszugreifen, vorstellen, daß eine primäre Lichtreaktion an einem, von Gelatine umgebenen, isolierten Molekül stattgefunden habe. Infolge der ungeheueren Kleinheit des gebildeten Silberatoms und der dadurch nach den Erkenntnissen der Kolloidchemie außerordentlich großen Schutzwirkung der Gelatine wird nun an diesem Silberatom bei der Entwicklung gar keine weitere Silberabscheidung erfolgen, so daß die Primärreaktion in diesem Falle überhaupt nichts zur Schwärzung beiträgt. Andererseits kann eine Primärreaktion innerhalb eines großen, einheitlichen Korns die Entwickelbarkeit dieses ganzen Komplexes zur Folge haben und so einen bedeutenden Beitrag zur Schwärzung liefern.

Der mögliche Einfluß, den die Gelatine schon bei den Elektronenvorgängen haben kann, geht daraus hervor, daß z. B. fluoreszierende Lösungen durch Gelatinezusatz zu sekundenlanger Phosphoreszenz gebracht werden können (24). Daß dabei auch die Feuchtigkeit eine wichtige Rolle spielt, ist zu erwarten (25).

Identifiziert man übrigens die in der Theorie von Eder und Lüppo-Cramer angenommenen Reduktionskeime mit den von uns wahrscheinlich gemachten, aktivierten Bromionen, die ja schließlich ein Reduktionsstadium darstellen, so gehen beide Auffassungen ineinander über.

Die in vorstehender Arbeit erwähnten Photometer, Spektrographen, mikroskopischen und photographischen Einrichtungen entstammten dem Laboratorium der Lifa in Augsburg. Bei dem mikrophotographischen durfte ich mich der lebhaften Unterstützung durch meinen Vater, Herrn Max Kellner, erfreuen, wofür ich ihm auch an dieser Stelle bestens danke.

Literatur.

1) Osamu Masaki, Chem. Centralbl. 1924, II 1889; Japan. Journ. of Physics, Vol. II 163.

2) Abney, Brit. Journ. of Phot. 1884, S. 306.

3) Tóth, Phot. Korresp. 1884, S. 205.

4) Schumann, Photogr. Wochenblatt 1884, S. 205.

5) Henderson, Phot. News 1884, S. 447.

6) Acworth, Phot. Journal 1892, S. 20.

7) Eine dadurch hervorgerufene Förderung der Solarisation wurde von H. Scheffers (Ztschr. f. Physik **20**. 116) beobachtet.

8) Eders Jahrbuch 1913, S. 175.

9) Lüppo-Cramer, Ztschr. f. Physik **29**. 387. 1924.

10) Verwendet wurden die Vorschriften von Lüppo-Cramer, Photogr. Industrie 1915 Nr. 44. 1921, Nr. 40. 1924, Nr. 37 und 1923 Nr. 39/40.

11) Bellach, Die Struktur d. phot. Negative (Knapp, Halle).

12) Lüppo-Cramer, Zeitschr. f. wiss. Phot. **23**. 86. 1925.

13) Storr, Transact. Faraday Soc. Vol. XIX, Part 2, Nov. 1923.

14) Im Sinne von Frankenburger, Ztschr. f. phys. Chemie **105**. S. 319 und Weigert, Sitzgsber. d. preuß. Akad. d. Wiss. Berlin 641. 1921.

15) Schaum und Braun, Ztschr. f. wiss. Photogr. **1**. 377. 1904.

16) Acworth, Phot. Journal 1892, S. 20.

17) Eder Handbuch III, 1. S. 85; Lüppo-Cramer, Photogr. Mitteilungen 1909. S. 328; Ztschr. f. wiss. Phot. **23**. 86 und 184. 1925.

18) Zsigmondy, Zur Kenntnis der Kolloide, Jena 1905.

19) Mecklenburg, Ztschr. f. anorg. Chemie **74**. 261.

20) Mees, Scient. Publ. Research Lab. Eastman Kodak Co. 1913/14. S. 75.

21) Diskutiert von Lüppo-Cramer, Ztschr. f. wiss. Photogr. **23**. 141. 1925.

22) Quincke, Ann. d. Phys. (4) **2**. 1000.

23) Kellner, Ztschr. f. wiss. Photogr. **24**. 41. 1926.

24) Pringsheim, Fluoreszenz und Phosphoreszenz, Berlin (Springer) 1921.

25) Pospielow, Verh. d. d. phys. Ges. **16**. 411. 1914.

Eingegangen am 28. Oktober 1925.

Voraussetzungen einer einwandfreien, photographischen Spektralphotometrie.

Von

Hugo Maria Kellner.

Das Prinzip der photographischen Spektralphotometrie besteht darin, daß man von zwei identischen, gleichzeitig oder hintereinander wirksamen Strahlenbündeln das eine durch ein zu messendes absorbierendes Medium auf unbekannte Weise, das andere durch irgendwelche Veranstaltung auf bekannte Weise schwächt, so daß dann, wenn auf der Aufnahme an korrespondierenden Stellen gleiche Schwärzung im Absorptions- und Vergleichsspektrum vorhanden ist, das Maß der Absorption für die betreffende Wellenlänge gegeben ist. Wie daraus hervorgeht, sind die Haupterfordernisse dieser Methode:

1. Die Herstellung zweier identischer Strahlenbündel für das Absorptions- und Vergleichsspektrum,
2. die Messung der Lichtschwächung im Vergleichsstrahlenbündel,
3. der Vergleich zweier Schwärzungen auf gleiche Dichtigkeit.

Der Grad der Genauigkeit und Einfachheit, mit der diese Forderungen erfüllt werden können, sind bestimmend für die Brauchbarkeit der verschiedenen in Frage kommenden speziellen Formen der photographischen Methode.

Die unter 1. und 3. erwähnten Punkte finden in einfacher Weise nur dann eine einwandfreie Lösung, wenn die beiden Strahlenbündel gleichzeitig wirken und von einer einzigen Lichtquelle gespeist werden und die beiden Spektren unmittelbar übereinander zu liegen kommen, weil nur so die Inkonstanz besonders der für das Ultraviolett in Betracht kommenden Lichtquellen, Bogenlicht und Funkenstrecken, gleichgültig und eine bequeme Feststellung der Punkte gleicher Schwärzung mit dem Auge möglich ist.

Besondere Sorgfalt ist bei der Wahl der Lichtschwächungsverfahren zu üben, da diese Anlaß zu ganz erheblichen Fehlern bieten können.

Die Schwächung einer Lichtmenge kann, da diese durch das Produkt Intensität mal Zeit (it) gegeben ist, durch Intensitäts- und Zeitschwächung erfolgen.

Das absorbierende Medium bringt eine Intensitätsschwächung hervor, so daß zunächst nur die Anwendung einer solchen im Vergleichsstrahlengang in ihrer Wirkung auf die photographische Platte mit der des Absorbens unmittelbar verglichen werden kann.

Die Verwendung der Zeitschwächung ist allerdings deswegen bestechend, da diese, nur in einer entsprechenden Variation der Belichtungszeit bestehend, keinerlei Apparatur bedarf. Doch stehen ihr um so größere theoretische Schwierigkeiten im Wege, die ihren Grund in der eigenartigen Abhängigkeit der erzielbaren photographischen Schwärzung S von der wirksamen Lichtintensität i und der angewandten Belichtungszeit t haben und, wie ich wahrscheinlich gemacht habe, ihren Ausdruck in folgender Beziehung finden:

$$S = m\, e^{-\frac{g}{\sqrt[2]{i\, t^{a\lambda + b\lambda e^{-c\lambda (\lg (it))^2}}}}}, \qquad (1)$$

wo a, b, c, m, g Konstanten und e die Basis der natürlichen Logarithmen bedeuten.

Wie man hieraus ersieht, ist zur Erzielung gleicher Schwärzung die Gleichheit der Produkte

$$i_1\, t_1^{a\lambda + b\lambda e^{-c\lambda (\lg (i_1 t_1))^2}} = i_2 t_2^{a\lambda + b\lambda e^{-c\lambda (\lg (i_2 t_2))^2}},$$

wo sei

$$i_1 > i_2$$

notwendig. Die einer Intensitätsschwächung i_2/i_1 entsprechende Zeitschwächung ist daher gegeben durch die Gleichung

$$\frac{i_2}{i_1} = \frac{t_1^{a\lambda + b\lambda e^{-c\lambda (\lg (i_1 t_1))^2}}}{t_2^{a\lambda + b\lambda e^{-c\lambda (\lg (i_2 t_2))^2}}}. \qquad (2)$$

Die einwandfreie Anwendung der Zeitschwächung setzt also die genaue Kenntnis der mit der Lichtmenge und der Wellenlänge sich ändernden Exponenten der Zeit voraus, die etwa zwischen 0,75 und 1,25 liegen und von Plattensorte zu Plattensorte verschieden sind.

Nimmt man für eine bestimmte Plattensorte unter Nichtbeachtung dieses Umstandes die Zeitexponenten für alle Lichtmengen und Wellenlängen als gleich an, wie dies in der meist üblichen Bezeichnung dieses Exponenten als der sogenannten Schwarzschildschen „Konstanten" zum Ausdruck kommt, so sind unter Umständen ganz bedeutende Fehler nicht zu vermeiden. Um einen Begriff zu geben, um welche Größenordnung es sich dabei handeln kann, sei ein praktisch mögliches Beispiel angeführt:

An einer, einer bestimmten Wellenlänge entsprechenden Stelle des Spektrums würde auf die Platte ohne Schwächung die Intensität $i_1 = 1$ Meterkerze wirken. Wir schalten nun eine Lösung in den Strahlengang, die eine Intensitätsschwächung von $\frac{i_2}{i_1} = 0{,}25$ hervorruft, so daß dann die Intensität $i_2 = 0{,}25$ auf die Platte wirkt. Die Belichtungszeit betrage für das Absorptionsspektrum $t_2 = 100{,}4$ Sekunden. Verwendet wird eine Platte, die bezüglich der Abhängigkeit des Zeitexponenten p für die betreffende Wellenlänge dem Gesetz

$$p_\lambda = a_\lambda + b_\lambda e^{-c\lambda(\lg(it))^2}$$
$$= 0{,}86 + 0{,}3036\, e^{-0{,}2476\,(\lg(it))^2}$$

gehorchen soll [was unter gewissen Voraussetzungen der von mir (l. c.) betrachteten Wratten ordinary Platte entspricht]. Es ist dann

$$i_2 t_2^{p_2} = 0{,}25 \cdot 100{,}4^{1{,}0475} = 31{,}59,$$

was bei der betreffenden Platte unter bestimmten Entwicklungsbedingungen etwa einer Schwärzung von 1,1—1,2 entspricht.

Wollen wir nun die gleiche Schwärzung im Vergleichsstrahlengang durch Zeitschwächung erzielen, also die einer Intensitätsschwächung von $\frac{i_2}{i_1} = 0{,}25$ entsprechende Belichtungszeit t_1 finden, so haben wir zu setzen:

$$i_1 t_1^{p_1} = i_2 t_2^{p_2}$$

$$1 \cdot t_1^{a_\lambda + b_\lambda e^{-c_\lambda(\lg t_1)^2}} = 0.25 \cdot 100{,}4^{1{,}0475}$$

$$t_1^{0{,}86 + 0{,}3036 e^{-0{,}2476(\lg t_1)^2}} = 31{,}59;$$

daraus:

$$t_1 = 27{,}3;$$

also

$$\frac{i_2}{i_1} = 0{,}25 = \frac{27{,}3^{1{,}0424}}{100{,}4^{1{,}0475}}.$$

Würden wir nun aber p konstant gleich z. B. 0,9 (2) wählen, so würden wir bei der Belichtungszeit von 27,3 Sekunden nach der Rechnung

$$\left(\frac{27{,}3}{100{,}4}\right)^{0{,}9} = \frac{i_2'}{i_1'}$$

fälschlicherweise ein Lichtschwächungsverhältnis von 0,3097 an dieser Stelle des Spektrums annehmen, was dem beträchtlichen Fehler von 23,8 % entspricht.

Unter die Kategorie der Zeitschwächungen gehört auch die Wirkung eines **rotierenden Sektors**. Unter der praktisch stets erfüllten Voraussetzung, daß der Absorptions- und der Vergleichsstrahlengang mit dem Sektor die gleich lange Zeit t tätig sind, beträgt die einer Intensitätsschwächung i_2/i_1 gleichkommende Wirkung des rotierenden Sektors nach Gl. (2):

$$\frac{i_2}{i_1} = t^{1-p_2}\left(\frac{\alpha}{360}\right)^{p_1} n^{1-p_1},$$

wo n die Tourenzahl des Sektors, α seinen Öffnungswinkel in Graden bedeutet und p_1, p_2 Exponenten der oben erwähnten Art sind, wobei p_2 der im Absorptionsstrahlengang auf die Platte wirkenden Lichtmenge $i_2 t$ und p_1 der im Vergleichsstrahlengang wirkenden $i\,t\,\frac{\alpha}{360}$ entspricht. Diese Schwächungsart trägt also einen sehr komplizierten Charakter.

In allen Fällen, in denen bisher der rotierende Sektor auf die oben beschriebene Weise für die Ultraviolettphotometrie zur Anwendung gelangte, wo es sich also um intermittente Belichtung handelt, wurde jedoch die gänzlich unzulässige Annahme gemacht, die Lichtschwächung gehorche dem physiologischen **Talbot**schen Satz

$$\frac{i_2}{i_1} = \frac{\alpha}{360},$$

d. h. die Lichtschwächung sei unmittelbar durch das Öffnungsverhältnis des Sektors gegeben. Dies ist indessen, wie aus der obigen Formel hervorgeht, nur der Fall, wenn $p_1 = p_2 = 1$ ist.

Um die Unrichtigkeit dieser Annahme darzutun und zu zeigen, welch starke, die ganze Methode unbrauchbar machende Fehler dabei auftreten können, wollen wir wieder ein praktisches Beispiel durchrechnen, dessen Versuchsbedingungen sich in durchaus normalen Grenzen halten:

An derselben Stelle im Spektrum, die wir schon bei dem vorigen Beispiel herausgegriffen hatten, sei wiederum die Intensität des ungeschwächten Strahlengangs $i_1 = 1$ Meterkerze, die Belichtungszeit für beide Strahlengänge betrage 100,4 Sekunden. Auch sei wiederum die gleiche Plattensorte verwendet. Die Tourenzahl des Sektors betrage $n = 1000$/Min. Im Vergleichsstrahlengang soll nun dann gleiche Schwärzung mit dem Absorptionsstrahlengang eingetreten sein, wenn $\alpha = 90^0$, also $\frac{\alpha}{360} = 0{,}25$ ist.

Da

$$p_1 = 0{,}86 + 0{,}3036\, e^{-0{,}2476\,(\lg(100{,}4\,.\,0{,}25))^2}$$
$$= 1{,}0475$$

und

$$p_2 = 0{,}86 + 0{,}3036\, e^{-0{,}2476\,(\lg(100{,}4\, i_2))^2},$$

so erhalten wir aus unserer Formel

$$\frac{i_2}{i_1} = \frac{100{,}4 \cdot 0{,}25^{1{,}0475} \cdot 1000^{1-1{,}0475}}{100{,}4^{0{,}86 + 0{,}3036\, e^{-0{,}2476\,(\lg 100{,}4\, i_2)^2}}}.$$

Hieraus berechnet sich

$$p_2 = 1{,}0917,$$
$$i_2 = 0{,}1105.$$

Die wirkliche Lichtschwächung beträgt also 0,1105. Würden wir dagegen mit dem Talbotschen Satz arbeiten, so würden wir erhalten:

$$\frac{i_2}{i_1} = 0{,}25$$

und dabei einen Fehler von 126% machen. Folgt nun aber die Lichtschwächung nicht dieser einfachen Beziehung, so kann ein rotierender Sektor, besonders, da er noch eine ziemlich kostspielige und zu erschütterungsfreiem Arbeiten nicht gerade leicht aufzustellende Apparatur darstellt, als Lichtschwächungsmittel nicht empfohlen werden.

Wie man sieht, setzen die Methoden der Zeitschwächung, sollen sie zu einwandfreien Resultaten führen, eine genaue Kenntnis der Eigenschaften der verwendeten Platte voraus, die in den wenigsten Fällen vorliegt und erfordern, selbst wenn dies der Fall ist, nicht unerhebliche Rechenarbeit. Alle diese Schwierigkeiten fallen hinweg bei den Methoden der Intensitätsschwächung.

Von den hierfür in Frage kommenden Verfahren hat die häufig in Anwendung gekommene Entfernungsänderung der Lichtquelle die Nachteile, daß eine sehr lange optische Bank zur Verfügung stehen muß, um eine hinreichend große Variation der Lichtintensität zu erzielen, daß die Justierung sehr leicht verloren gehen kann und bei räumlicher Ausdehnung der Lichtquelle das einfache quadratische Entfernungsgesetz nicht ohne weiteres anwendbar ist.

Da ferner Nicolsche Prismen und trübe Medien im Ultraviolett wegen zu geringer Lichtdurchlässigkeit versagen, so bleibt als einwandfreieste und im Gebrauch bequemste Art der Lichtschwächung die Benutzung ausphotometrierter Blenden und von Drahtnetzen verschiedener Maschenweite.

Von den bisher in Übung gekommenen, hauptsächlich von Houstoun (3), T. R. Merton (4), Victor Henri (5), Eckert und Pummerer (6), Fabry und Buisson (8), Chr. Winther (8), G. M. Pool (9), H. Th. Simon (10), H. E. Howe (11), K. Schaefer (12), G. Scheibe (13) und F. R. Lankshear (14) ausgebildeten Verfahren erfüllt eigentlich nur die Methode von Lankshear alle oben erhobenen Forderungen. Doch verursacht diese wegen des umfangreichen optischen und mechanischen Apparates ganz erhebliche Kosten und eine sehr umständliche Justierung.

Zur Beseitigung auch dieser letzten Mängel schien die Ausarbeitung einer Methode für das Ultraviolett geeignet, die von Schaum und Henß (15) bereits im sichtbaren Spektrum verwendet worden war.

Literatur.

1) H. M. Kellner, Zeitschr. f. wiss. Phot. **24**. 41. 1926.

2) Eine sehr „beliebte" Zahl. Vgl. V. Henri, Phys. Zeitschr. **14**. 515; A. Castille, Journal de Pharm. de Belgique, Nos. 34—38 (1924); F. R. Lankshear, Manchester Memoirs **60**. No. 10. 1916.

3) Houstoun, Proc. Roy. Soc. Edinb. **31**. 521. 1911.

4) T. R. Merton, Journ. Chem. Soc. **103**. 124.

5) V. Henri, Phys. Ztschr. **14**. 515. 1913; nach der gleichen Methode arbeitet Castille, l. c.

6) Eckert und Pummerer, Zeitschr. f. phys. Chem. **87**. 599. 1914.

7) Fabry und Buisson, Journ. de Phys. **3**. 196; C. R. **156**. 1913; ebenso arbeitet M. Ferrières, C. R. **178**. No. 2. 202. 1924.

8) Chr. Winther, Zeitschr. f. wiss. Phot. **22**. 33. 1922.

9) G. M. Pool, Zeitschr. f. Physik **29**. 311. 1924.

10) H. Th. Simon, Wiedem. Ann. 1896 und Eders Jahrb. 1897. Er beschreibt die erste quantitative Methode.

11) H. E. Howe, Phys. Rev. Ser. II, **8**. 674. 1916.

12) K. Schaefer, Zeitschr. f. angew. Chem. 1920 (I) 25.

13) G. Scheibe, Zeitschr. f. angew. Chem. 1923. S. 450.

14) F. R. Lankshear (2).

15) K. Schaum und W. Henß, Zeitschr. f. wiss. Phot. **23**. 7; Henß, Diss. Gießen 1924.

Photometrische und spektralphotometrische Studien. V.

Ein Röhrenphotometer für die Spektralphotometrie im Ultraviolett.

Von

Karl Schaum und Hugo Maria Kellner.

Mit 7 Figuren im Text.

In dem Bestreben, eine möglichst billige und in der Handhabung einfache Vorrichtung zur Spektralphotometrie im Ultraviolett zu konstruieren, haben wir das von K. Schaum und W. Henß (1) ausprobierte Röhrenphotometer mit Quarzoptik her-

Fig. 1.

gestellt. Die Vorrichtung wurde auf einer optischen Bank direkt vor dem Spalt eines großen Quarzspektrographen von Steinheil angebracht; die Versuchsanordnung ist im Aufriß durch Fig. 1 dargestellt.

Die Röhren I und II sind auf beiden Seiten durch Mattscheibchen aus Quarz verschlossen. Eine Lichtquelle beleuchtet gleichmäßig die ihr zugekehrten Mattscheibchen, die dann ihrerseits eine gleichmäßige Beleuchtung der dem Spalt zugekehrten Mattscheibchen bewirken. Ein Paar an diese sich anreihende Fresnelsche Parallelepipede aus Quarz bewirkt eine derartige Beleuchtung der beiden Spalthälften, daß auf der Platte zwei, ohne störende Trennungslinie unmittelbar übereinanderliegende Spektren entstehen.

In den einen Strahlengang wird die Lösung geschaltet, in den andern das Lösungsmittel. Das dem letztgenannten Strahlengang entsprechende Lichtbündel wird durch ausphotometrierte Blenden geschwächt. Die konstruktiven Einzelheiten sind aus den Figg. 1—3 ersichtlich.

Die Justierung auf gleiche Helligkeit der beiden Strahlengänge erfolgte in der Weise, daß an Stelle des Spaltrohrs des Spektrographen der Kopf des Martensschen Photometers in Einstellung für gleiche Helligkeit beider Vergleichsfelder gesetzt wurde, so daß dessen eines Feld vom oberen, das andere vom unteren Strahlenbündel Licht empfing. Durch entsprechendes Heben und Senken

Fig. 2.

Fig. 3.

der Lichtquelle wurden dann beide Strahlenbündel gleich hell gemacht.

Mit der gleichen Versuchsanordnung wurden auch die Blenden ausphotometriert.

Als Lichtquelle wurde ein Aluminiumfunke unter Wasser verwendet (2—10). Die konstruktiven Einzelheiten des Funkengehäuses sind aus Fig. 4 ersichtlich und lehnen sich an die Angaben von F. Schmidt (6) an. Auf der dem Spektrographen zugewendeten Seite des Gehäuses befindet sich ein Quarzfenster, auf der gegenüberliegenden ein Beobachtungsfenster aus gewöhnlichem Glas. Die Schaltung ist in Fig. 5 angegeben und scheint nach der Beschreibung von Chr. Strasser (4) der Henrischen ähnlich zu sein:

Durch einen kleinen Umformer der A.E.G. (Unterseebootstyp), der primär 15 Ampere Gleichstrom von 220 Volt aufnahm, wurde Wechselstrom von 50 Perioden erzeugt, der über einen Widerstand

in den Primärkreis eines von den Veifa-Werken stammenden Röntgenöltransformators Type „Heliodor“ gesandt (Klemmenspannung 75 Volt) und dort auf etwa 60000 Volt transformiert wurde. Die Hauptmenge der Elektrizität gleicht sich zwischen den Elektroden einer Luftfunkenstrecke *L* aus. Es wird dadurch ein aus der Kapazität *C* und der Selbstinduktion *S* bestehender Schwingungskreis erregt. Die so erzeugten Hochfrequenzschwingungen entladen sich in der Aluminiumfunkenstrecke unter Wasser. Die Kapazität bestand aus 10 Kondensatorplatten mit Belegungen von 40/40 cm und 0,6 cm Glasdicke, die parallel geschaltet waren, so daß sie wie eine große Platte wirkten. Die Selbstinduktion war regulierbar und hatte 38 Windungen von 5 cm Durchmesser aus

Fig. 4.

Fig. 5.

3 mm dickem Kupferdraht. Sie war ganz eingeschaltet. Die Luftfunkenstrecke hatte Kupferelektroden mit einem Abstand von 10—15 mm.

Messungen.

Die Arbeitsweise bestand darin, daß zunächst mit der zu untersuchenden Lösung bei annähernd bekannter Konzentration und bestimmter Schichtdicke durch Einschalten in den einen Strahlengang Vorversuche angestellt wurden, die zeigten, in welchen Spektralgebieten überhaupt Absorption stattfindet und die auch das ungefähre Maß der Absorption abzuschätzen gestatteten. Je nach dem Befunde wurden nun die Konzentrationen festgesetzt, in denen die Lösung endgültig untersucht werden sollte, diese nach vorhergegangener möglichster Reinigung der Substanz genau hergestellt

und nun unter systematischer Änderung der Schichtdicken und Blenden so oft photographiert, daß auf der fertigen Platte genügend viele, über das ganze Absorptionsgebiet verteilte Stellen gleicher Schwärzung im Absorptions- und Vergleichsspektrum vorhanden waren, um mit ihrer Hilfe die Absorptionskurve mit den molekularen Extinktionskoeffizienten und Wellenlängen als Ordinaten zeichnen zu können.

Die Feststellung der Schwärzungsgleichheit erfolgte meist mit freiem Auge oder mit Hilfe einer Binokularlupe, was namentlich bei steilen Absorptionsbanden mit großer Genauigkeit gelingt. Bei sehr flach verlaufenden Absorptionsbanden, bei denen die Feststellung des Punktes gleicher Schwärzung für das bloße Auge unsicher wird, wurde ein mit einer Spezialeinrichtung für kleine Meßbereiche versehener Martensscher Dichtenmesser zu Hilfe genommen. Die Messungen wurden natürlich nur in der Umgebung des schon ungefähr mit dem Auge festgestellten Gleichheitspunktes ausgeführt.

Um einen Vergleich der Genauigkeit unserer Methode mit fremden Messungen zu ermöglichen, wurde die Absorption von KNO_3 untersucht, und unsere Befunde mit denen von B. Glatzel (11) verglichen.

Unsere Versuchsbedingungen und Ergebnisse sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

Nr. d. Aufn.	Transparenz (%) d. verw. Blende	Molarität d. Lösung	Schicht-dicke	lg ε*)	Wellenlänge d. Schw. Gleichh. λ
1	53,55	1/100	0,15 cm	2,257	237,7 mμ
2	53,55	1/10	0,9	0,479	275,0 u. 255,4
3	53,55	1/10	0,75	0,558	281,6 u. 253,9
4	38,04	1/10	0,9	0,669	286,8
5	53,55	1/10	0,5	0,734	291,0
6	25,73	1/10	1,0	0,760	295,3

*) ε = molekularer Extinktionskoeffizient.

Zum bequemen Vergleich haben wir in und neben die aus den Zahlen von Glatzel gewonnene Absorptionskurve (Fig. 6) unsere eigenen Punkte eingetragen. Wie man ersieht, besteht nur bei $\lambda = 255$ mμ eine erheblichere Differenz.

Mit Hilfe der angegebenen Methode soll in unserem Institut die besonderes Interesse beanspruchende Ultraviolettabsorption einer Reihe physiologisch wichtiger Substanzen, z. B. der Kohlehydrate, untersucht werden.

Bereits gemessen wurde die Absorption des Rohrzuckers. Als Präparat diente von mechanischen Verunreinigungen befreiter

Handelsrohrzucker. Zur Prüfung auf eventuelle Verunreinigung durch Ultramarin wurde eine kleine Probe auf einem Platinblech verbrannt, was ohne Rückstand geschah. Zur Messung wurde eine 1/1 molare, mit Leitfähigkeitswasser hergestellte Lösung verwendet. Die Versuchsbedingungen und Ergebnisse sind in folgender Tabelle angegeben:

Fig. 6.

Fig. 7.

Nr. d. Aufn.	Transparenz (%) d. verw. Blende	Schichtdicke	lg ε	Wellenlänge der Schwärzg. Gleichh.
1	53,55	1,9	−0,8453	383,0 m μ
2	38,04	1,9	−0,6558	356,2
3	38,04	1,5	−0,5531	321,9
4	53,55	1,5	−0,7427	367,0
5	38,04	1,0	−0,3770	298,5
6	53,55	0,75	−0,4417	306,5
7	53,55	0,4	−0,1687	242,5

Fig. 7 stellt die aus diesen Zahlen gewonnene Absorptionskurve dar.

Über weitere Messungen, die im Gange sind, hoffen wir nächstens berichten zu können.

Anmerkungen.

1) K. Schaum und W. Henß, Zeitschr. f. wiss. Phot. **23**. 7. 1925.
2) H. Konen, Ann. d. Phys. **9**. 766. 1902; Phys. Zeitschr. **3**. 537. 1902; s. ferner L. Ciechomski, Diss. Freiburg (Schweiz) 1910.
3) V. Henri, Phys. Ztschr. **14**. 516. 1913.
4) Christine Strasser, Zeitschr. f. wiss. Phot. **14**. 281. 1915.
5) H. E. Howe, Phys. Rev. Ser. II, 8. 674. 1916.
6) F. Schmidt, Ann. der Phys. **63**. 271. 1920.
7) Léon und Eugène Bloch, C. R. **174**. 1456. Nr. 23.
8) Witold Kasperowicz, Elektrochem. Zeitschr. **27**. 24. 1920.
9) W. H. Fulweiler und James Barnes, Journ. Franklin Inst. **194**. 83.
10) A. Castille, J. de Pharm. de Belgique, 1924, Nr. 34—38.
11) B. Glatzel, Phys. Zeitschr. **1**. 173. 1899; Landolt-Börnstein, 5. Aufl., 1923, S. 897.

Gießen, Physikalisch-chemisches Institut, Dezember 1925.

Ein neues Ultraviolettfilter.

Von

Chr. Winther und E. H. Mynster.

(Aus dem photochemisch-photographischen Laboratorium der technischen Hochschule zu Kopenhagen.)

Mit 3 Figuren im Text.

Für die Lumineszenzanalyse wird wohl stets entweder ein Monochromator oder das Filter aus Kupfersulfat, Nitrosodimethylanilin und Blau-Uviolglas benutzt, wie es z. B. von H. Lehmann (1) angegeben worden ist. Dieses Filter ist ohne jeden Zweifel für diesen Zweck sehr brauchbar, hat aber den Nachteil, daß das Blau-Uviolglas nicht sehr widerstandsfähig ist, so daß die Küvette, aller Sorgfalt zum Trotz, nach und nach angegriffen wird. Außerdem ist es ziemlich teuer.

Im hiesigen Laboratorium haben wir seit Jahren (2) ein Ultraviolettfilter benutzt, das sowohl für Demonstrationszwecke, als auch für die eigentliche Lumineszenzanalyse sehr geeignet erscheint und dazu sehr leicht und billig herstellbar ist. Neuerdings haben wir die Extinktionskoeffizienten für die einzelnen Filterlösungen nach

der von dem einen von uns angegebenen, quantitativen photographischen Methode (3) wieder gemessen und bringen im folgenden die betreffenden Daten.

Die Tabellen 1—4 und die Figur 1 enthalten die Größen εc, wo ε den dekadischen Extinktionskoeffizienten bedeutet, c die Konzentration (Mol/Liter) für eine 2,6-proz. Lösung von $CuSO_4$, $5\,H_2O$ ($c = 0{,}104$), die zugleich enthält:

Tabelle 1—4.

$\varepsilon \cdot c$

λ	I	II	III	IV
260	29,6	21,4	21,4	17,6
265	17,3	12,0	12,0	9,0
270	11,3	7,8	6,3	5,3
275	8,25	5,2	3,9	3,0
280	7,2	3,6	2,55	1,85
285	6,7	2,8	1,8	1,2
290	6,4	2,45	1,3	0,85
295	—	2,3	0,95	0,6
300	—	2,25	0,8	0,5
310	—	—	—	0,35
320	—	2,25	—	0,3
325	—	2,15	—	0,25
330	—	2,05	—	0,2
335	—	1,9	—	0,2
340	6,0	1,7	—	—
345	4,7	1,5	—	—
350	3,9	1,25	—	—
355	3,3	0,9	—	—
360	2,7	0,7	—	—
365	2,2	—	—	—
370	1,8	—	—	0,17
375	1,4	—	—	—
380	1,1	—	—	—
385	0,85	—	—	—
390	0,7	—	—	0,13
395	0,55	—	—	—
400	0,45	—	—	—
430	—	—	—	0,13
440	—	—	—	0,17
450	—	—	—	0,22
460	—	—	—	0,3
470	—	—	—	0,37
475	—	—	—	0,49
480	0,6	0,6	0,6	0,6
500	0,95	1,05	1,05	1,05
520	1,6	1,8	1,8	1,8
540	2,4	2,6	2,6	2,6
560	3,2	3,4	3,4	3,4
580	3,8	4,0	4,0	4,0

in Tabelle 1 und Fig. 1, Kurve I: die eben notwendige Menge NH_3, um das $Cu(OH)_2$ wieder aufzulösen,

in Tabelle 2 und Fig. 1, Kurve II: das Zweifache dieser Menge NH_3,
in Tabelle 3 und Fig. 1, Kurve III: das Vierfache dieser Menge NH_3,
in Tabelle 4 und Fig. 1, Kurve IV: das Sechsfache dieser Menge NH_3.

Man sieht, daß die Lösung bei steigendem Überschuß an Ammoniak immer transparenter wird, und zwar ganz besonders im Ultraviolett. Die maximale Transparenz wird schon bei der vier-

Fig. 1.

fachen Menge Ammoniak erreicht und erstreckt sich dann von ungefähr 450 bis ungefähr 300 $\mu\mu$. Diese stark ammoniakalische Lösung scheint uns deshalb sehr geeignet zu sein für die Darstellung einer Normallichtquelle für die photographische Sensitometrie, wie sie neulich von verschiedenen Seiten vorgeschlagen worden ist (4). Es folgt von selbst, daß diese Lösungen in sehr gut verkorkten Flaschen aufbewahrt werden müssen.

Die Tabelle 5 und Fig. 2 (ausgezogene Kurve) enthält die Größe εc für eine 0,045-proz. Lösung von Diamantfuchsin in Wasser.

Diese Lösung ist etwas instabil. In einzelnen Fällen ist sie jahrelang unverändert geblieben, während sie in anderen Fällen schon nach wenigen Tagen ausgeflockt ist, und diese Ausflockung kann bisweilen ganz plötzlich eintreten, was vermutlich durch be-

Fig. 2.

Tabelle 5.

λ	ε · c	λ	ε · c	λ	ε · c
230	15,3	320	2,7	480	32,4
235	13,6	330	2,0	500	39,7
240	8,3	340	1,6	520	44,8
250	6,0	350	1,2	540	48,6
260	6,2	360	0,9	555	48,5
265	7,0	370	0,8	560	41,0
270	8,7	380	0,8	565	23,4
280	14,0	390	1,1	570	18,3
285	16,0	400	1,8	580	11,2
290	16,0	410	3,2	590	6,2
295	14,2	420	5,1	600	3,1
300	7,8	430	7,6	610	1,3
305	4,7	440	12,5	620	0,6
310	3,7	460	23,1	625	0,5

stimmte Verunreinigungen verursacht wird. Wenn das Filter für Demonstrationszwecke benutzt werden soll, tut man aber gut, mit dieser Unbeständigkeit zu rechnen.

Tabelle 6.

λ	Durchlässigkeit in Proz.		λ	Durchlässigkeit in Proz.	
	in Quarz	in Glas		in Quarz	in Glas
310	0,01	—	370	8,7	5,6
315	0,02	—	375	9,1	6,1
320	0,08	—	377	—	6,15
325	0,2	0,01	380	8,7	6,05
330	0,45	0,04	385	7,05	5,05
335	0,75	0,15	390	4,45	3,05
340	1,2	0,4	395	2,45	1,75
345	1,8	0,8	400	0,95	0,7
350	2,85	1,35	405	0,3	0,2
355	4,65	2,45	412	0,02	0,01
360	6,5	3,75	414	0,01	—
365	7,85	4,85			

Fig. 3.

Das Ultraviolettfilter wird aus diesen beiden Lösungen (die Kupferlösung mit der sechsfachen Menge von NH_3), beide in 1 cm Schichtdicke, kombiniert. Werden dafür Küvetten mit Quarzwänden benutzt, so lassen sich die Extinktionskoeffizienten für das Filter natürlich direkt aus denjenigen für die beiden Lösungen und aus der Reflexion der vier Wände berechnen. Die entsprechenden Transparenzen, in Prozenten ausgedrückt, sind in Tabelle 6 und Fig. 3 (obere Kurve) aufgeführt.

Die maximale Transparenz liegt hiernach bei 375 $\mu\mu$, und die Durchlässigkeit streckt sich von ungefähr 405 bis ungefähr 320 $\mu\mu$, liegt also im oberen Ultraviolett. Infolgedessen ist es möglich, auch gewöhnliches Glas für die Küvetten zu benutzen, wobei das Filter sehr billig in der Herstellung wird.

Für unsere Versuche dienten gewöhnliche Leyboldsche Tröge. Die gesamte Dicke der vier Glaswände war in unserem Fall 1,4 cm. Die Extinktion des Glases wurde in folgender Weise gemessen. Auf die Platte wurde aufgenommen:

1. Netz (3) und Lösung, Schichtdicke O.
2. Fuchsinlösung, bekannte Schichtdicke.
3. Zwei Glasküvetten mit Wasser; Lösung, Schichtdicke O.
4. Fuchsinlösung, andere bekannte Schichtdicke.
5. Netz, Lösung, Schichtdicke O usw.,

so daß jede „Schichtdicke der Lösung" sowohl an die Aufnahmen hinter dem Netze als hinter den Küvetten grenzt. Der Extinktions-

Tabelle 7.

λ	ε
630	0,23
615	0,23
599	0,34
589	0,24
564	0,26
497,5	0,39
475	0,42
440	0,38
430	0,34
420	0,28
410	0,25
400	0,23
390	0,24
380	0,25
370	0,28
360	0,33
338	0,6
335	0,76
322	2,0
315	3,5
311	5,5

Tabelle 8.

λ_1	λ_2	λ_3	$\varepsilon \cdot c$
—	368	375,5	23,6
275,5	355	387,5	18,2
286,5	346,7	393,5	14,1
289,5	343,5	398	10,8
294,5	337	405	8,23
296	335	408	6,45
298,7	332,5	411	4,94
300,2	329	415	3,80
302,5	323,5	424,5	2,92
303,5	323,5	427,5	2,25
306,5	319	436	1,73
308,5	317,7	438,5	1,33
—	—	450	1,02
—	—	453,5	0,786
—	—	457	0,605
—	—	460	0,465

koeffizient des Glases für eine gegebene Wellenlänge wird dann gefunden als Produkt der bekannten Extinktion der Fuchsinlösung für diese Wellenlänge und der Schichtdicke, die bei dieser Wellenlänge eben die gleiche Schwärzung ergibt, wie der Streifen hinter dem Glase. In einer zweiten Reihe von Aufnahmen benutzten wir anstatt der Fuchsinlösung eine 0,1215-proz. Lösung von Kalium-

chromat als Vergleichsflüssigkeit. Die Tabelle 7 enthält die Mittelwerte aus beiden Reihen für die Extinktion + Reflexion des Glases (Schichtdicke 1,4 cm, vier Grenzflächen an der Luft) und die gleichen Werte sind in Fig. 2 punktiert eingezeichnet. Tabelle 8 enthält die Extinktionen der verwendeten Lösung von Kaliumchromat. Endlich sind die aus der Extinktion des Glases berechneten Durchlässigkeiten des gesamten Filters in Glasküvetten in Tabelle 6 und Fig. 3 (untere Kurve) aufgeführt.

Obwohl die maximale Durchlässigkeit des Filters in dieser Form nicht sehr groß ist (6,15 %), lassen sich doch mit seiner Hilfe sehr schöne Lumineszenzerscheinungen hervorrufen. Da die Durchlässigkeit bei so hohen Wellenlängen liegt, kommt man mit einer gewöhnlichen Kohlenbogenlampe aus, was viel einfacher und angenehmer ist als die Verwendung von „Kohlenstäbe für Eisenlicht", wie sie für das Filter von Zeiss empfohlen werden. Die Durchlässigkeit des letztgenannten Filters liegt bekanntlich bei ungefähr 313 $\mu\mu$. Der Unterschied in den Durchlässigkeitsgebieten der beiden Filter läßt sich für einige sehr hübsche Demonstrationsversuche ausnutzen. So leuchtet z. B. eine Mischung von Zinkoxyd und Glyzerin hinter beiden Filtern grün, eine Mischung von Kalomel und Glyzerin dagegen rot. Wegen der verschiedenen Lage der Absorptionskurven (5) leuchtet aber eine Mischung von Zinkoxyd, Kalomel und Glyzerin rot bei 313 $\mu\mu$, dagegen grün bei 375 $\mu\mu$. Porzellan sieht auch hinter unserem Filter ebenso schwarz aus wie hinter dem anderen. Außer Porzellan finden sich übrigens eine Anzahl von Blei-, Wismut- und Quecksilberverbindungen, sowie einzelne andere (6), welche gar keine Lumineszenz aufzeigen, und folglich hinter diesen Ultraviolettfiltern schwarz aussehen.

Literatur.

1) Verh. d. Deutsch. Physik. Ges. XII, Nr. 21. 1910.

2) Das hier beschriebene Filter wurde schon 1918 von dem einen von uns (C. W.) in einer dänischen Zeitschrift beschrieben.

3) Chr. Winther, Zeitschr. f. wiss. Phot. **22**. 125. 1923.

4) The Photographic Journ. **65**. 52. 1925; Brit. Journ. of Phot. **72**. 518. 1925.

5) Chr. Winther, Zeitschr. f. wiss. Phot. **21**. 151. 1922.

6) Chr. Winther, Zeitschr. f. wiss. Phot. **21**. 50. 1921.

Kopenhagen, Dezember 1925.

Eingegangen am 10. Dezember 1925.

Für die Redaktion verantwortlich: Prof. K. Schaum in Gießen.

Fig. 2.

Fig. 3.

Glasseite

Fig. 4.

Luftseite

Fig. 5.

Luftseite

Fig. 6.

H. Kellner. *Verlag von Johann Ambrosius Barth in Leipzig.*

Metzger & Wittig, Leipzig.

XXIV. Band. Heft 4.

ZEITSCHRIFT
für
wissenschaftliche Photographie Photophysik und Photochemie

Unter Mitwirkung befreundeter Fachgenossen

insbesondere von

H. Kayser
o. em. Professor an der Universität Bonn

herausgegeben von

K. Schaum
o. ö. Professor an der Universität Gießen

EX UMBRA IN SOLEM

1926
Verlag von Johann Ambrosius Barth in Leipzig
Salomonstraße 18b

Bestellungen auf die Zeitschrift werden von allen Buchhandlungen und von der Verlagsbuchhandlung entgegengenommen. Der Abonnementspreis beträgt pro Band im In- und Ausland Rm. 24.—, bei direkter Zusendung einschließlich Porto im Inland Rm. 24.80, im Ausland Rm. 25.20.

Mai 1926

Inhaltsverzeichnis.

Originalarbeiten.

Anfragen und Manuskriptsendungen sind zu richten an

Professor Dr. K. Schaum, Gießen, Wilhelmstr. 14.

Die Redaktion bittet die Verfasser einschlägiger Werke und Monographien sowie deren Verleger um Zusendung von Rezensionsexemplaren, damit eine schnelle und vollständige Berichterstattung möglich ist.

Für die Aufnahme von Dissertationen gelten besondere Bedingungen, welche vom Verlag bekanntgegeben werden.

Zeitschrift für wissenschaftliche Photographie, Photophysik und Photochemie

XXIV. Band. 1926. Heft 4.

Spektrophotometrische Untersuchung einiger Blutfarbstoffe.

Von

Josef Strub, Emmendingen.

Mit 7 Figuren im Text.

In der folgenden Arbeit wird die spektrophotometrische Untersuchung von Oxyhämoglobin, Kohlenoxyhämoglobin und saurem Hämatoporphyrin gegeben; ferner wird eine Methode angedeutet zur Bestimmung des Alters von Blutflecken.

I. Einleitung.

Der Farbstoff des Blutes ist das Hämoglobin, früher Hämaglobin, Hämaglobulin, Hämatoglobulin, Hämokristallin, Hämatokristallin, Chromatin, Cruorin genannt.[1] Nach der heutigen Ansicht der Blutforscher[2] hat man im Blut nur ein Hämoglobin [symbolisch geschrieben = Hb[3]] anzunehmen, welches mit Tierspezies und Individuum nicht wechselt, eine konstante Lichtextinktion hat, dessen übrige Eigenschaften aber mit dem Milieu schwanken.

Die kleinste (weil Anzahl der Fe-Molekeln = 1 genommen) Summenformel[4] für das Hämoglobin nach Hüfners besten Analysen ist:

$$C_{758}H_{1203}O_{218}N_{195}S_3Fe\,.$$

„Seiner chemischen Natur nach ist das Hämoglobin ein Proteid. Es kommt normalerweise in Verbindung mit O_2 als O_2–Hb (= Oxyhämoglobin), ohne O_2 als Hb (auch reduziertes Hb genannt) vor und besteht aus zwei Komponenten: einem Protein, dem Globin, das 95 % der Verbindung ausmacht, und einem farbigen, Fe-haltigen Baustein, der sauerstofffrei ‚Hämachromogen', sauerstoffhaltig ‚Hämatin' genannt wird. Über die Natur der Bindung beider Bestandteile herrscht noch keine völlige Übereinstimmung."[5]

[1] Tiegerstedt, Handb. d. physiol. Meth. **2**¹. 68 (1911).

[2] Fr. Müller in Oppenheimers Handb. d. Biochem. Erg.-Bd. 131. Jena (1912).

[3] Oppenheimers Handb. d. Bioch. **1**. 405. Anmerkung (1924). (Aus dieser Abhandlung sind sämtliche symbolischen Bezeichnungen vorliegender Arbeit entnommen.)

[4] Handwörterb. d. Naturwiss. **2**. 55.

[5] F. Müller u. W. Biehler in Oppeneimers Handb. d. Bioch. **1**. 423 (1924).

Die neuere Forschung[1]) hat einen Zusammenhang zwischen Chlorophyll, Blut- und Gallenfarbstoff und Urobilin festgestellt.

Die Wichtigkeit des Blutes für das Leben der Menschen und der Tiere erklärt die ins Riesenhafte gewachsene wissenschaftliche Literatur über diesen Körper. In den letzten Jahren entstand selbst eine Zeitschrift über die Blutforschung: Folia Haematologia.[2])

Spektroskopisch wurde der Blutfarbstoff zuerst von Hoppe-Seyler 1861[3]), von Vierordt und dann von Hüfner und seinen Mitarbeitern genauer untersucht. Von späteren Forschern seien aus der großen Anzahl nur die folgenden genannt: Vogel[4], L. Lewin[5] und besonders Formánek.[6]) Rost, Franz und Heise[7]) führten eine systematische Photographie der Blutspektra durch, indem sie zur Orientierung das darüber photographierte Spektrum des Heliums benutzten. Aus der Arbeit von F. L. Naumann[8]) wurden manche Methoden zur Herstellung der Farbstofflösungen entnommen. Weiteres spektroskopisches Material lieferte das chronologisch geordnete Literaturverzeichnis 1829—1909 in Tiegerstedts Handb. d. physiol. Meth. Bd. **2** [1]. 313—446.

In der Literatur, die sich mit der spektralen Seite der Blutuntersuchung befaßt, findet man oft halbquantitative Zeichnungen von Absorptionskurven, welche das Verhältnis der absorbierten Lichtmenge zur durchgelassenen als Funktion der Wellenlänge geben sollen. Diese zumeist im Vergleichsspektroskop aus bloßem Schätzen durch das Auge erhaltenen Kurven geben aber ein falsches Bild der tatsächlichen Absorption. Die vorliegende Arbeit hatte den Zweck, Kurven und Zahlen, die den wirklichen Verhältnissen besser entsprechen, mit Hilfe eines Spektralphotometers zu liefern und an den Ergebnissen das Beersche Gesetz zu prüfen.

II. Versuchsanordnung.

Der benutzte Apparat war das Spektralphotometer nach König-Martens der Firma Schmidt u. Hänsch mit kleiner Beleuchtungs-

---

[1]) Bes. Willstätter, Ztschr. phys. Chem. **87**. 430. 1912; ebenda: H. Fischer u. Reindel **127**. 300. 1923.

[2]) Leipzig, Verlag Dr. Werner Klinkhardt.

[3]) Virchow, Arch. f. pathol. Anat. **23**. 446ff. 1862.

[4]) Praktische Spektralanalyse irdischer Stoffe 2. Aufl. I. Teil. 467ff. 1889.

[5]) Arch. d. Pharm. 235. 1897.

[6]) Ztschr. f. anal. Chem. **40**. 504ff. 1901.

[7]) Beitr. z. Photogr. d. Blutspektra. Arb. d. Kaiserl. Ges. Amts 30. 1909.

[8]) Über d. spektrosk. Verhalt. d. Blutfarbstoffe. Diss. Leipzig bei Georgi.

einrichtung. Bei diesem Apparat werden im Prinzip von zwei in einer Wagrechten liegenden Spalte, die durch dieselbe Mikrometerschraube meßbar verstellt werden können, durch ein Kalkspat- und ein Zwillingsprisma je vier Lichtbündel entworfen. Alle, bis auf zwei zueinander senkrecht polarisierte, werden durch Blenden vernichtet. Die zwei übrigbleibenden treten durch einen Nicol mit Gradteilkreis. Durch Drehen dieses Analysators können sie auf gleiche Helligkeit gebracht werden. Bezüglich genauerer Konstruktionsdetails und Handhabung des Photometers sei auf die Literatur verwiesen.[1])

Weil die beiden Spalte kleine Distanz haben, wurden aus Glas von alten, gesäuberten photographischen Platten, welche gut planparallel sind, mit weißem Siegellack Tröge zusammengekittet, deren eine Seitenwand aber aus Deckglas bestand, so daß der Lichtstrahl mindestens 1 mm weit von der Wandung die Lösung durchlief. Der Durchmesser („Licht“) des Absorptionstroges war 0,983 cm. Um Reflexions- und Absorptionsverluste durch die Glaswände und das Lösungsmittel auszugleichen, wurden während der Messung vor beide Spalte gleichgebaute Tröge aufgestellt, von welchen der eine mit dem Lösungsmittel, der andere mit der Farblösung gefüllt war. Die Anwendung solcher Tröge, deren Weite mit dem Mikroskop oder einer feinen Mikrometerschraube gemessen werden kann, ist bequemer als ein Trog mit dem Schulzschen Glaswürfel, weil zur Eliminierung von Reflexions- und Absorptionsverlusten keine Doppelmessungen ausgeführt werden müssen. Als Lichtquelle diente eine Nitra-Halbwattlampe aus Milchglas (150 Watt), die mit 220 Volt betrieben wurde. Die Lampe, „Gazota“ (Fabrik inzwischen eingegangen), war im Verhältnis zur Kerzenstärke kleiner als die sonst gebräuchlichen, also spezifisch heller. Über die Birne wurde eine kreisrunde Blechbüchse von 9,5 cm Durchmesser geschoben, aus der eine quadratische Blende von 2,5 cm Seitenlänge geschnitten war. Lampe und Blechbüchse wurden auf dem Tisch unveränderlich befestigt. Über das Ganze wurde ein großer Pappkasten mit Ventilation gestülpt, welcher an der dem Apparat zugekehrten Seite mit einer Asbestplatte ausgekleidet war und ein kreisrundes Loch hatte, das gerade über das Beleuchtungsrohr des Photometers paßte. So war

[1]) Katalog der Firma Schmidt u. Hänsch; F. F. Martens, Verh. phys. Ges. **1.** 280 (1899); F. F. Martens u. Grünbaum, W. **12.** 984. 1903; F. Grünbaum W. **12.** 1004. 1903.

der Apparat möglichst gegen Erwärmung und die Umgebung gegen Licht geschützt. Der Arbeitsraum wurde vollständig verdunkelt.

Am Okularende des Photometers war ein viereckiger, mit vierfachem schwarzen Tuch lose bespannter Holzrahmen (45/30 cm) auf dem Tisch befestigt. In das Tuch waren zwei genau über den Okulartubus und die Fassung der Ableselupe des Teilkreises passende Löcher geschnitten, so daß das Auge vollständig gegen jedes seitliche Licht geschützt war. Dies ist wichtig, da die Genauigkeit der Ablesung durch seitliches Licht stark herabgesetzt wird. Der Teilkreis des Nicols und das Schreibheft war durch eine 6 Volt-lampe mit Akkumulatoren schwach, aber genügend beleuchtet.

Die Messung geschieht, wie schon bemerkt, dadurch, daß zwei zueinander senkrecht polarisierte Lichtbündel, von denen das eine durch die Farbstofflösung, das andere durch das Lösungsmittel gegangen ist, durch Drehung des Nicols auf gleiche Helligkeit gebracht werden. Die optische Achse des Nicols liegt bei den Apparaten nicht immer genau in der 0^0—180^0-Richtung. Die genaue Lage muß durch sorgfältige Beobachtung im I. und IV. Quadranten festgestellt werden. Bei dem von mir benutzten Apparat ist die Winkeldifferenz $+0{,}65^0$, also im ersten Quadranten 0^0—90^0. Hat man keine Lösungen im Strahlengang, so kann man zwar eine Reihe von Stellungen der Lampe finden, wo der Nicol bei 45^0 gleiche Helligkeit der Gesichtshälften anzeigt. Diese Stellungen liegen alle auf einer zur Achse des Photometers schiefen Geraden, da die Reflexionsverluste im Innern des Apparates für beide Lichtbündel nicht gleich sind. Die Aufstellung der Lampe auf dieser Geraden ergibt zwar große Ersparnisse an Rechenarbeit, doch wurde sie bald fallen gelassen, weil die Genauigkeit nur in Gelb und Grün ebenso groß ist, wie wenn die Lampe in der Achse des Apparates steht. Sämtliche Zahlenangaben beziehen sich auf Messungen in dieser Stellung. Die Lampe war 6,8 cm vom Beleuchtungsspalt entfernt.

Die beiden Eintrittsspalte waren unverändert auf 0,200 mm Breite, der Okularspalt, welcher einen Spektralstreifen ausblendet, auf 0,14 mm. Leider kann man diesen Spalt wegen Fehlens einer Mikrometerschraube während der Messung nicht meßbar verstellen. Dadurch wird, da kein normales, sondern ein verzerrtes Spektrum vorliegt, z. B. im Rot bei 660 $\mu\mu$ ein Streifen von 8 $\mu\mu$, bei 560 $\mu\mu$ von 5 $\mu\mu$, im Violett bei 420 $\mu\mu$ von 2 $\mu\mu$ ausgeschnitten. Folgende

Tabelle gibt den Ausschnitt des Spaltes in Mikromillimeter als Funktion der Wellenlänge. Die Genauigkeit der Messungen im Blau ist zum Teil auch deshalb am kleinsten, im Rot größer, da sie stark von der Intensität und diese von der Breite des ausgeschnittenen Streifens im Spektrum abhängt.

Ausschnitt:	Bereich:
2 $\mu\mu$	440 $\mu\mu$
4	520
6	600
8	660
10	690

Die Temperatur war bei sämtlichen Versuchen innerhalb des Intervalles 20 ± $^3/_4$° C.

III. Bezeichnungen.

Bezeichnet man die Intensität des einfallenden Bündels mit J, die des durchgegangenen mit J_1, so ergibt die Überlegung, da das absorbierende Medium immer vor dem gleichen Spalte stand:

$$\frac{J_1}{J} = \frac{\text{tg}^2 \varphi}{\text{tg}^2 \varphi_0},$$

wenn φ_0, bzw. φ der Drehwinkel des Nicols ist, um von der Stellung einseitiger Dunkelheit zur Stellung gleicher Helligkeit zu gelangen, wenn kein absorbierendes Medium, bzw. wenn sich ein solches im Troge befindet. Die Winkel φ_0 und φ können am Teilkreis bis auf Zehntelgrade abgelesen werden. In den vorliegenden Untersuchungen waren φ_0 und φ immer die Mittel aus 10 Ablesungen, welche nur im Quadranten 0°—90° gemacht wurden. Das Auge ermüdet nach 2—3 Stunden, deshalb konnten die Ablesungen wegen der längeren Zeitdauer nicht in allen vier Quadranten gemacht werden. φ_0 ist nur dann über das gesamte sichtbare Spektrum konstant, wenn das Lösungsmittel farblos ist, also keine Absorption zeigt. Dies war bei destilliertem Wasser und konzentrierter reinster Schwefelsäure der Fall. φ_0 änderte sich nicht merklich durch das Spektrum, und es wurde deshalb φ_0 im Gelb, wo die Augenempfindlichkeit am größten war, für die Messung jeder einzelnen Lösung festgestellt und dieser Wert für jede Wellenlänge benutzt. Im weiteren sind die Bezeichnungen, welche Kayser[1]) vorschlägt, gebraucht. Es bedeutet:

[1]) H. Kayser, Handb. d. Spektroskopie Bd. III. 11. 13.

J_0 = die auffallende Lichtmenge,
J = die einfallende (d. h. von Reflexionsverlusten befreite) Lichtmenge,
J_1 = die durchgegangene Lichtmenge,
d = die Dicke der Schicht.

Dann heißt:

Durchlässigkeit $= \frac{J_1}{J_0}$,

Durchlässigkeitsfaktor $D = \frac{J_1}{J}$ (meist mit 100 multipliziert in Proz.).

Absorptionskoeffizient a definiert durch: $J_1 = Ja^d$,

Absorptionskonstante k definiert durch $J_1 = Je^{-kd}$,

Bunsensche oder dekadische Absorptionskonstante α definiert durch $J_1 = J10^{-\alpha d}$ für eine bestimmte Konzentration und Wellenlänge.

Zur Berechnung von α, a, D dienen also folgende Formeln:

$$\alpha = \frac{2}{d}(\text{logtg } \varphi_0 - \text{logtg } \varphi),$$

$$D = \frac{\text{tg}^2 \varphi}{\text{tg}^2 \varphi_0},$$

$$a = 10^{-\alpha}.$$

IV. Versuchsergebnisse.

1. Das Oxyhämoglobin.

Das Oxyhämoglobin ist der rote Farbstoff des frischen Blutes und war wohl der erste Eiweißkörper, dessen Kristallisation gelang.[1]) Symbolisch bezeichnet man ihn mit O_2–Hb. Nach der neuesten Forschung[2]) ist das O_2–Hb eine Säure von der Stärke der CO_2. Seine Dissoziationskonstante ist $5 \cdot 10^{-7}$ (die des reduzierten Hb $7{,}5 \cdot 10^{-6}$).

Das Material zu den Untersuchungen war frisches, gesundes Rinderblut, welches nie älter war als 2—3 Stunden, bis die Lösungen hergestellt wurden. Das Blut wurde im Schlachthaus in Flaschen gefüllt, die mit einer Bodendecke Glaskügelchen beschickt waren. Durch sofortiges, einige Minuten dauerndes Schütteln, wurde das Defebrinieren erreicht. Sowohl Glaskugeln, als auch Gefäße, waren jedesmal sorgfältig sterilisiert worden.

---

[1]) W. Preyer: Die Blutkristalle. Jena 1871.
[2]) A. V. Hill: The acid nature of oxyhämoglobin. Bioch. Jl. **17**. 544. 1924.

Bei der Herstellung der Lösungen ging ich von 50 ccm Blut aus. Die Verdünnung auf das Doppelte geschah durch Zugeben von 50 ccm destilliertem Wasser. So entstand die Lösung 1 : 2. 50 ccm dieser Lösung wurden wieder mit 50 ccm Wasser versetzt. Es entstand Lösung 1 : 4 und so fort. Die Abmessung wurde immer mit der gleichen bei 15^0 normalen Pipette vorgenommen. Für ausgeglichene Temperatur wurde gesorgt durch zwei bis dreistündiges Stehenlassen des Blutes und des Lösungsmittels im gleichen Raum. Da immer die gleiche Pipette benutzt wurde, bleibt der Volumfehler bei der Verdünnung wohl unter 0,05 $^0/_0$.

Es entstanden folgende Lösungen, wenn unverdünntes Blut als „relative" Konzentration 1 bezeichnet wird („relative" Konzentration als Unterscheidung von der noch später zu definierenden „absoluten" Konzentration, d. h. wirklichen Konzentration. Die Bezeichnungen sind hier gleichsam nur eine Numerierung der Lösungen, welche auch zugleich den Verdünnungsgrad angibt):
rel. Konzentration:

$2^{-1} = 2^{-1}$ ccm Blut pro ccm Lösung
$2^{-2} = 2^{-2}$ „ „ „ „ „
$2^{-3} = 2^{-3}$ „ „ „ „ „
— — — — — — — — — — —
$2^{-12} = 2^{-12}$ „ „ „ „ „

Wegen der Ermüdung der Augen beim Photometrieren konnten an einem Tage höchstens zwei Konzentrationen untersucht werden. Deshalb mußte zu zwei weiteren „relativen" Konzentrationen immer wieder frisches Blut verwendet werden, das gewöhnlich von Tier zu Tier im O_2–Hb-Gehalt nicht unbeträchtlich verschieden ist. Es verhalten sich also immer nur zwei relative Konzentrationen genau wie 1 : 2; nämlich die folgenden:

2^{-1} und 2^{-2};
2^{-4} und 2^{-5};
2^{-6} und 2^{-7};
2^{-8} und 2^{-9};
2^{-11} und 2^{-12}.

Die relative Konzentration 2^{-10} wurde allein an einem Tag gemessen. Lösung 2^{-3}, welche mit 2^{-1} und 2^{-2} zusammen hergestellt wurde, ist durch einen unglücklichen Zufall zerstört worden. Einige weitere Lösungen 2^{-8}, die aus anderem Blut hergestellt wurden, zeigten einen so großen Unterschied im O_2–Hb-Gehalt, daß sie gar nicht recht in die Reihe der untersuchten Lösungen paßten.

Deshalb ist diese Konzentration in den Tabellen und Zeichnungen weggelassen.

Das Photometer wurde geeicht mit den bekannten Wellenlängen eines Messingbogens, so daß zu jeder Fernrohrstellung aus der Eichkurve die Wellenlänge bekannt war. Das Absorptions-

Tabelle 1

Wellenlänge in $\mu\mu$	2^{-1}	2^{-2}	2^{-3}	2^{-4}	2^{-5}	2^{-6}	2^{-7}	2^{-8}	2^{-9}	2^{-10}	2^{-11}	2^{-12}
683,0 ± 4,5	1,026	0,6867		0,2558	0,1395	0,07197	0,0458	0,02747	0,01955	0,01011	0,00876	0,00456
674,9 ± 4,3	1,043	0,6778		0,2563	0,1395	0,07197	0,0458	0,02747	0,01955	0,01011	0,00876	0,00456
665,0 ± 4,1	1,046	0,7035		0,2615	0,1410	0,07197	0,0458	0,02747	0,01955	0,01011	0,00876	0,00456
657,5 ± 4,0	1,071	0,7168		0,2643	0,1435	0,07217	0,04688	0,02747	0,01955	0,01011	0,00876	0,00456
651,5 ± 3,9	1,080	0,7391		0,2825	0,1481	0,0728	0,0478	0,02047	0,01955	0,01011	0,00876	0,00456
645,3 ± 3,8	1,146	0,7641		0,2860	0,1538	0,07406	0,04794	0,02747	0,01955	0,01011	0,00876	0,00456
636,5 ± 3,7	1,253	0,8150		0,3114	0,1682	0,0778	0,0500	0,02757	0,01955	0,01011	0,00876	0,00456
627,3 ± 3,5	1,406	0,9123		0,3488	0,1892	0,0867	0,05422	0,03009	0,01955	0,01011	0,00876	0,00456
621,8 ± 3,4	1,585	0,9956		0,3827	0,2105	0,0954	0,0575	0,0328	0,01955	0,01011	0,00876	0,00456
615,5 ± 3,3	1,787	1,120		0,4200	0,2337	0,1042	0,06049	0,03902	0,0210	0,01011	0,00876	0,00456
610,5 ± 3,2	2,161	1,303		0,4860	0,2680	0,1180	0,0671	0,0410	0,0213	0,0124	0,00876	0,00456
604,9 ± 3,15	2,657	1,606		0,5964	0,3160	0,1378	0,07717	0,04794	0,02482	0,01630	0,00876	0,00456
600,0 ± 3,1	∞	2,133		0,7886	0,4091	0,1659	0,09954	0,06259	0,03115	0,02210	0,0100	0,00600
597,0 ± 3,0	—	2,590		0,9914	0,5047	0,1856	0.1217	0,0766	0,0395	0,0260	0,0105	0,0072
593,4 ± 2,9	—	∞		1,318	0,7256	0,3072	0,1672	0,1032	0,0513	0,03526	0,01406	0,00877
584,8 ± 2,8	—	—		∞	1,924	1,105	0,4574	0,2773	0,1151	0,08389	0,03508	0,01615
578,4 ± 2,7	—	—		—	∞	1,660	0,8424	0,5095	0,2536	0,1393	0,0614	0,02511
575,4 ± 2,65	—	—		—	—	1,773	0,8911	0,5411	0,2670	0,1434	0,06277	0,02780
572,8 ± 2,6	—	—		—	—	1,668	0,8450	0,5128	0,2546	0,1393	0,06016	0,0260
567,5 ± 2,5	—	—		—	∞	1,320	0,6669	0,4051	0,1945	0,1195	0,05012	0,02299
562,8 ± 2,45	—	—		—	2,808	1,099	0,5554	0,3408	0,1677	0,09532	0,0386	0,0194
560,0 ± 2,4	—	—		—	2,930	1,073	0,5390	0,3279	0,1631	0,09325	0,03508	0.01827
555,9 ± 2,35	—	—		—	3,000	1,118	0,5665	0,3424	0,1703	0,09636	0,04244	0,02000
551,0 ± 2,25	—	—		—	∞	1,351	0,6779	0,4187	0,2068	0,1195	0,05546	0,02299
545,1 ± 2,15	—	—		—	—	1,666	0,8231	0,4884	0 2531	0,1331	0,0655	0,0275
541,7 ± 2,1	—	—		—	—	1,743	0,8646	0,5286	0,2608	0,1397	0,0685	0,02824
538,4 ± 2,0	—	—		—	—	1,703	0,8476	0,5128	0,2567	0,1362	0,06694	0,0280
532,0 ± 1,95	—	—		—	∞	1,337	0.7056	0,4293	0,2145	0,1181	0,05443	0,02780
527,0 ± 1,85	—	—		—	2,968	1,113	0,5649	0,3398	0,1744	0,08336	0,04659	0,0225
521,0 ± 1,8	—	—		—	2,072	0,8257	0,4161	0,2562	0,1290	0,07034	0,0389	0,01878
517,9 ± 1,75	—	—		—	1,907	0,7380	0,3794	0,2260	0,1127	0,06410	0,0365	0,01721
512,7 ± 1,65	—	—		—	1,633	0,6599	0,3388	0,2007	0,1011	0,06199	0,0325	0,01563
505,5 ± 1,6	—	—		—	1,678	0,6599	0,3378	0,2073	0,0993	0,0602	0,02930	0,0124
502,0 ± 1,55	—	—		—	1,766	0,6710	0,3450	0,2080	0,1008	0,0613	0,0286	0,0114
495,4 ± 1,45	—	—		—	1,823	0,7015	0,3600	0,2208	0,1027	0,0640	0,0275	0,0110
489,0 ± 1,4	—	—		—	1,998	0,7490	0,3818	0,2374	0,1140	0,0693	0,0288	0,0110
483,0 ± 1,35	—	—		—	2,173	0,8123	0,4115	0 2557	0,1240	0,07557	0,0325	0,0124
477,4 ± 1,3	—	—		—	2,456	0,8905	0,4475	0,2813	0,1368	0,0823	0,0378	0,0154
472,0 ± 1,25	—	—		—	2,873	0,9819	0,4990	0,3090	0,1520	0,0933	0,0448	0,0208
464,9 ± 1,15	—	—		—	∞	1,165	0,5934	0,3624	0,1794	0,1110	0,0575	0,0300
460,0 ± 1,1	—	—		—	—	1,328	0,6820	0,4230	0,2040	0,1274	0,0694	0,0380
454,9 ± 1,1	—	—		—	—	1,550	0,7934	0,4870	0,2456	0,1491	0,0840	0,0492
446,0 ± 1,05	—	—		—	—	∞	1,072	0,6733	0,3627	0,2036	0,1184	0,0732
438,0 ± 1,00	∞	∞		∞	∞	∞	1,789	0,9585	0,4753	0,2680	0,1586	0,10125

Oxyhämoglobin: Dekadische Absorptionskonstante α.

spektrum des O_2–Hb wurde an etwa 65 immer gleichen Stellen gemessen und für diese Punkte zuerst die dekadischen Absorptionskonstanten und daraus die zugehörigen Durchlässigkeitsfaktoren gerechnet. Die Zahlen zu 44 dieser Stellen sind in den Tabellen 1 und 2 aufgezeichnet: Die erstere enthält die dekadischen Ab-

Tabelle 2.

Wellenlänge in $\mu\mu$	2^{-1}	2^{-2}	2^{-3}	2^{-4}	2^{-5}	2^{-6}	2^{-7}	2^{-8}	2^{-9}	2^{-10}	2^{-11}	2^{-12}
683,0 ± 4,5	9,412	20,57		55,5	72,6	84,73	90,0	93,87	95,60	97,70	98,00	98,96
674,9 ± 4,3	9,062	20,4		55,4	72,6	84,73	90,0	93,87	95,60	97,70	98,00	98,96
665,0 ± 4,1	9,00	19,8		54,8	72,3	84,73	90,0	93,87	95,60	97,70	98,00	98,96
657,5 ± 4,0	8,492	18,76		54,4	71,87	84,69	89,77	93,87	95,60	97,70	98,00	98,96
651,5 ± 3,9	7,80	18,23		52,2	71,11	84,6	89,6	93,87	95,60	97,70	98,00	98,96
645,3 ± 3,8	7,143	17,21		51,76	70,18	84,32	89,55	93,87	95,60	97,70	98,00	98,96
636,5 ± 3,7	5,591	15,30		48,82	67,89	83,6	89,2	93,87	95,60	97,70	98,00	98,96
627,3 ± 3,5	3,835	12,24		44,8	64,7	81,9	88,27	93,31	95,60	97,70	98,00	98,96
621,0 ± 3,4	2,60	10,10		41,4	61,6	80,3	87,6	92,7	95,60	97,70	98,00	98,96
615,5 ± 3,3	1,633	7,591		38,03	58,39	78,67	87,00	91,41	95,48	97,70	98,00	98,96
610,5 ± 3,2	0,707	4,977		32,66	54,00	76,20	85,70	91,0	95,2	97,2	98,00	98,96
604,9 ± 3,15	0,202	2,480		25,33	48,31	72,81	83,72	89,55	94,45	96,32	98,00	98,96
600,0 ± 3,1	0,000	0,7364		16,27	39,0	68,25	79,52	86,58	93,08	95,04	97,8	98,7
597,0 ± 3,0	—	0,257		10,20	31,28	65,25	75,6	83,8	91,30	94,25	97,6	98,4
593,4 ± 2,9	—	0,000		4,804	18,81	49,30	68,05	78,86	88,9	92,20	96,81	98,00
584,8 ± 2,8	—	—		0,000	1,190	7,85	34,88	52,80	76,72	82,43	92,24	96,35
578,4 ± 2,7	—	—		—	0,000	2,187	14,37	30,94	55,77	72,56	86,80	94,38
575,4 ± 2,65	—	—		—	—	1,687	12,85	28,76	54,08	71,60	86,54	93,80
572,8 ± 2,6	—	—		—	—	2,146	14,29	30,71	55,64	72,56	87,06	94,2
567,5 ± 2,5	—	—		—	0,000	4,790	21,53	39,35	63,90	75,94	89,10	94,84
562,8 ± 2,45	—	—		—	0,156	7,958	27,83	45,62	67,96	80,29	91,5	95,6
560,0 ± 2,4	—	—		—	0,117	8,445	28,91	47,00	68,69	80,68	92,24	95,88
555,9 ± 2,35	—	—		—	0,100	7,614	27,13	45,45	67,56	80,10	90,69	95,30
551,0 ± 2,25	—	—		—	0,000	4,446	20,99	38,13	62,11	75,94	88,01	94,84
545,1 ± 2,15	—	—		—	—	2,160	15,03	32,48	55,83	73,25	86,0	93,85
541,7 ± 2,1	—	—		—	—	1,807	13,66	29,61	54,85	72,50	85,40	93,70
538,4 ± 2,0	—	—		—	—	1,981	14,20	30,71	55,37	73,15	85,72	93,75
532,0 ± 1,95	—	—		—	0,000	4,60	19,70	37,21	61,02	76,18	88,22	93,80
527,0 ± 1,85	—	—		—	0,108	7,704	27,24	45,73	66,92	82,54	89,83	95,0
521,0 ± 1,8	—	—		—	0,846	14,94	38,36	55,44	74,30	85,06	91,25	95,77
517,9 ± 1,75	—	—		—	1,253	18,28	41,74	59,40	77,20	86,26	91,90	96,16
512,7 ± 1,65	—	—		—	2,328	21,88	45,84	63,00	79,24	86,70	92,8	96,47
505,5 ± 1,6	—	—		—	2,095	21,88	45,94	62,04	79,6	87,1	93,48	97,2
502,0 ± 1,55	—	—		—	1,723	21,33	45,2	62,00	79,3	86,8	93,7	97,4
495,4 ± 1,45	—	—		—	1,503	19,88	43,7	60,2	78,95	86,3	93,8	97,5
489,0 ± 1,4	—	—		—	1,006	17,83	41,55	57,90	77,00	85,2	93,6	97,5
483,0 ± 1,35	—	—		—	0,671	15,41	38,80	55,51	75,2	84,03	92,8	97,2
477,4 ± 1,3	—	—		—	0,35	12,87	35,7	52,25	73,1	82,8	91,7	96,5
472,0 ± 1,25	—	—		—	0,134	10,43	31,7	49,1	70,5	80,7	90,2	95,3
464,9 ± 1,15	—	—		—	0,000	6,893	25,5	43,4	66,2	77,5	87,6	93,3
460,0 ± 1,1	—	—		—	—	4,696	20,8	37,76	62,5	74,57	85,2	91,6
454,9 ± 1,1	—	—		—	—	2,820	16,09	32,6	56,8	70,94	82,4	89,3
446,0 ± 1,05	—	—		—	—	0,000	8,47	21,22	43,38	62,63	76,2	84,5
438,0 ± 1,00	0,000	0,000	0000	0,000	0,000	0,000	1,62	11,0	33,5	54,0	69,4	79,0

Oxyhämoglobin: Durchlässigkeitsfaktoren in Prozenten.

sorptionskonstanten, die zweite die Durchlässigkeitsfaktoren in Prozenten. An den extremen Stellen der Kurven wurde eine größere Anzahl sehr benachbarter Punkte gemessen. Diese sind aber in den Tabellen bis auf die der Maxima und Minima weggelassen, zu deren genaueren Bestimmung sie dienten. Die in der linken Spalte der Tabellen angegebenen Zahlen sind Spektralausschnitte, deren Breite insbesondere von der Weite des Okularspaltes abhängt. Es sind deshalb die Schwerpunkte der Spektralbereiche gegeben und dazu mit Vorzeichen $\pm$ die halben Breiten in Mikromillimeter zugefügt, welche, da das Spektrum verzerrt ist, von Rot bis Blau stetig abnehmen, wie auch aus der Tabelle Seite 101 zu sehen ist.

Das Molekulargewicht des Rinderhämoglobins wird mit 16321[1]) angenommen, ist aber noch nicht so sicher bestimmt, daß man Konzentrationen darauf beziehen kann. Besonders wird die Zahl nach neuerer Ansicht[2]) wegen der Dissoziation und Aggregierung der Molekeln zu modifizieren sein. Man definiert daher in der Blutforschung als Konzentration: die Anzahl Gramm Farbstoff in einem ccm Lösung. Im unverdünnten, frischen und gesunden Blut sind durchschnittlich 0,14 g O_2–Hb pro ccm enthalten. Es hat also die Konzentration 0,14.

Die „absoluten“ Konzentrationen der untersuchten Lösungen sind:

„rel.“ Konz.	absol. Konz.
2^{-1}	0,0408 g O_2–Hb pro ccm Lösung
2^{-2}	0,0246 „ „ „ „ „
2^{-3}	
2^{-4}	0,00918 „ „ „ „ „
2^{-5}	0,00506 „ „ „ „ „
2^{-6}	0,002227 „ „ „ „ „
2^{-7}	0,001115 „ „ „ „ „
2^{-8}	0,000676 „ „ „ „ „
2^{-9}	0,000337 „ „ „ „ „
2^{-10}	0,000185 „ „ „ „ „
2^{-11}	0,0000803 „ „ „ „ „
2^{-12}	0,0000373 „ „ „ „ „

Die Konzentration wurde mit der von Hüfner[3]) angegebenen Vierordschen Konstanten *A* gerechnet, welche mit dem vom eben

---

[1]) G. Hüfner u. E. Ganser: Arch. (Anat. u.) Phys. p. 209. 1907.

[2]) W. M. Bayliss: Interfac. phenom. with. espec. ref. to colloids and enzymes. Bull. of the Johns Hopkins hosp. **33**. 307. 1922.

[3]) Du Bois Reymonds Arch. f. Physiol. p. 138. 1897.

genannten Forscher angegebenen Fehler ± 2,5 % behaftet ist. Diese Zahlen sind für 535 $\mu\mu$ bis 542,5 $\mu\mu$:

$$A = 0{,}001312$$

für 554 $\mu\mu$ bis 565 $\mu\mu$

$$A' = 0{,}002070.$$

Es ist ja als Konsequenz aus dem Beerschen Gesetz $\frac{c}{\alpha} = A$ konstant für eine bestimmte Wellenlänge, wenn c die Konzentration, α die dekadische Absorptionskonstante bedeutet. A und A' wurde von Hüfner für eine etwa auf das 100fache verdünnte Blutlösung bestimmt. Es wird später noch gezeigt werden, daß das Beersche Gesetz bei O_2–Hb nicht stimmt, bzw. nicht angewendet werden darf. Deshalb werden wohl die aus A errechneten Konzentrationen oberhalb und unterhalb der Lösungen 2^{-6} und 2^{-7} (= etwa $^1/_{100}$ Blut) noch mehr als 2,5 % falsch sein. (Für die erste Konzentration etwa 30 %.) Die Zahlen werden als Behelf jedoch angegeben, da über die Konstanz des A anscheinend noch keine Sicherheit erzielt ist. Sobald dies endgültig der Fall ist, können die genaueren „absoluten" Konzentrationen mit leichter Mühe aus der Tabelle der dekadischen Absorptionskonstanten der „relativen" Konzentrationen errechnet werden.

Sehr übersichtlich gestalten sich die Tabellen in der Darstellung als Kurven. Dazu eignen sich die dekadischen Absorptionskonstanten nicht gut, weil sie von O nach ∞ gehen. Besser sind die Durchlässigkeitsfaktoren darzustellen, weil sie nur zwischen 0 und 100 liegen. Fig. 1 zeigt für die untersuchten 11 Oxyhämoglobinlösungen die Durchlässigkeitsfaktoren von unten nach oben in Prozenten. Kehrt man die Skala von 0—100 um und liest von oben nach unten, so hat man die Absorption in Prozenten, welche auch oft angegeben wird. Die Abszissenachse gibt die Wellenlängen in $\mu\mu$.

Die Figur 1 zeigt den starken und raschen Anstieg der Absorption im Orange und die für das Oxyhämoglobin so charakteristischen (α und β genannten), und deutlichen Maxima bei $\alpha = 575{,}4\ \mu\mu$ und $\beta = 541{,}7\ \mu\mu$, (Formánek[1]) $\alpha = 578{,}1\ \mu\mu$ und $\beta = 541{,}7\ \mu\mu$. Schumm:[2]) spektrogrammetrisch $\alpha = 576{,}9\ \mu\mu$ $\beta = 542{,}4\ \mu\mu$, okular: $\alpha = 577{,}5$ $\beta = 541{,}7$).

[1]) Ztschr. f. anal. Chem. **40**. 505. 1901.

[2]) O. Schumm: Blutspektroskopie. Abderhaldens Handb. d. biol. Arb. Meth. Lief. 43.

Ferner ist die gute Durchlässigkeit für rote und die schlechte Durchlässigkeit für violette Strahlen zu sehen. Beide Eigenschaften, die Durchlässigkeit für Wärmestrahlen, sowie die Undurchlässigkeit für die physiologisch schädlichen ultravioletten Strahlen, scheinen

Fig. 1.
Oxyhämoglobin: Durchlässigkeit in Prozenten.

für die Blutfarbstoffe charakteristisch zu sein. Augenscheinlich ist bis weit ins Ultrarote kein größeres Absorptionsmaximum zu erwarten. Jedoch ist die Empfindlichkeit der Augen nicht mehr groß im Hochrot, so daß schwache Banden nicht festgestellt werden können. Ebenso müssen im Ultravioletten ein oder

mehrere sehr starke Maxima liegen. Schumm[1]) gibt ein Band γ (Soretband) für O_2–Hb in einer 1 %igen Sodalösung bei 414 $\mu\mu$ an. In wäßriger Lösung von 407,9—411,5 schwankend. Ein weiteres, von Soret bei 330 $\mu\mu$ festgestelltes, aber Verunreinigungen zugeschriebenes Band γ', wird von Peygrega und Vlès[2]) dem O_2–Hb zugeschrieben.

In neuerer Zeit zeigt sich immer deutlicher die Aussicht, in die gesetzmäßigen Zusammenhänge zwischen chemischer Konstitution und spektralen Eigenschaften einzudringen. Für Blut liegen auf diesem Gebiet nur einige ältere Arbeiten von Vlès[3]) vor. Dieser versucht eine mathematische Analyse der Körper mit spektraler Struktur der Hämoglobinklasse und gibt folgende Formel an:

$$\lambda_x = \lambda_\gamma + n \cdot a,$$

wo λ_x die Wellenlänge irgendeines Bandes, λ_γ die des ultravioletten Bandes γ, a ein bestimmter Modul ($\alpha_1 = 45$, $\alpha_2 = 35$) und n (= 1, 2, 3 ...) eine ganze Zahl bedeutet. Man hat also das O_2–Hb-Spektrum als Überlagerung von zwei Serien aufzufassen, eine für den Modul α_1, die andere für α_2. Dies scheint auf die Pyrrolstruktur des Farbstoffmoleküls hinzudeuten.

Es scheint mir nicht befriedigend, bei der Angabe des Fehlers bei Absorptionskurven zu sagen: er beträgt so und soviel Prozent; denn man hat einen doppelten Gang des Beobachtungsfehlers zu unterscheiden:

1. Abhängigkeit von der Wellenlänge.
2. Abhängigkeit von der Absorption.

Der erstere Gang wurde durch das ganze sichtbare Spektrum am leeren Photometer untersucht bei Nicolstellung von 52°. Die Empfindlichkeit der Augen wurde am größten im Gelb und Hellgrün gefunden, die geringste Empfindlichkeit im Violett. Der Fehler konnte durch eine einfache nach unten konvexe Kurve dargestellt werden, wenn nach oben seine Größe und wagrecht die Wellenlänge aufgetragen war. Die verschiedenen Angaben über die Lage des Empfindlichkeitsmaximums sind jeden-

---

[1]) Ebenda.
[2]) C. R. 154. 133.
[3]) C. R. 158. 1206. 1914; Soc. Biol. 74. 751. 1914; ebenda 74. 655. 1914.

falls zum Teil auf die verschiedenen Intensitätsverteilungen der von verschiedenen Untersuchern verwendeten Lichtquellen zurückzuführen.

Die zweite Abhängigkeit des Fehlers wurde untersucht an der Kurve der Lösung 2^{-6} des Oxyhämoglobins. Die Kurve des Fehlers ist für etwa 20 Punkte in Fig. 2 als Funktion der Wellenlänge dargestellt. Im allgemeinen ist der Charakter der unter 1 genannten Kurve noch zu sehen. Aber die Abhängigkeit von der Absorption gibt sich durch das ziemlich starke Maximum an Stelle des stärksten Steigens der Fig. 1, bei etwa 595 $\mu\mu$, kund. Dort wird das Gesichtsfeld eben durch den scharfen Anstieg inhomogen, so daß die Einstellung auf gleiche Helligkeit schwieriger, also mit größerem Fehler behaftet wird. Der Okularspalt ist für diesen Teil des Spektrums zu breit. Die beste Empfindlichkeit liegt am Absorptionsmaximum 575,1 $\mu\mu$. Darauf wird sie beim Absorptionsminimum 560 $\mu\mu$ wieder etwas kleiner, ein wenig besser am zweiten Absorptionsmaximum 541,7 $\mu\mu$. Jetzt tritt noch einmal, wenn auch weniger deutlich, da der Spektralausschnitt hier schon enger ist, die Erscheinung der Abhängigkeit vom Anstieg der Absorption ein: Der Fehler steigt bei 500 $\mu\mu$ bis 0,9 $^0/_0$, bleibt im Blau ein Stück auf etwa gleicher Höhe und nimmt (von 475 $\mu\mu$ ab) sehr rasch im Violett zu. Folgende Tabelle 2a gibt die Größe der Fehler für verschiedene Wellenlängen:

Fig. 2.
Mittlerer Fehler der Absorptionskurve 2^{-6} von Oxyhämoglobin.

Tabelle 2a.

Wellenlänge $\mu\mu$	Fehler in %	Wellenlänge $\mu\mu$	Fehler in %
674,9	1,0	551	0,3
657,5	0,55	541,7	0,3
645,3	0,50	532	0,36
627,3	0,45	521	0,62
604,9	0,53	512,7	0,73
593	0,80	500	0,95
578	0,3	475	0,82
575	0,3	465	1,8
567	0,3	445	etwa 3—4
560	0,38		

Bei jeder anderen Kurve wird der Fehler wieder etwas anders liegen, entsprechend den zwei genannten Abhängigkeitsbedingungen. Aber auch noch schlecht kontrollierbare physiologische Einflüsse spielen mit, welche man am besten durch gutes Ausruhen der Augen und durch mäßig langes Arbeiten klein hält. Von Wichtigkeit ist es auch, daß man zwei bis drei Monate lang Probemessungen mit dem Photometer ausgeführt hat. Es wurde nämlich im vorliegenden Fall festgestellt, daß nach dieser Zeit die Fehler durch Übung der Augen auf ein Drittel herunter gegangen waren, von da an aber die Empfindlichkeit nur noch wenig zunahm.

Hüfner[1]) gibt zur qualitativen Bestimmung von O_2–Hb für die Wellenlängenbereiche $\lambda_1 = 534—542\ \mu\mu$ und $\lambda_2 = 556,5—564,5\ \mu\mu$ die Zahl

$$\frac{\alpha_{\lambda_1}}{\alpha_{\lambda_2}} = 1,578 \pm 2,5\,\%.$$

Es ist nämlich, als Folge des Lambertschen Gesetzes für jedes Spektrum desselben, in allen Lösungen unveränderlichen Farbstoffes $\frac{\alpha_{\lambda x}}{\alpha_{\lambda y}}$ = constans, worin $\alpha_{\lambda x}$ und $\alpha_{\lambda y}$ die dekadischen Absorptionskonstanten für zwei bestimmte Wellenlängen bedeuten. Die beiden von Hüfner angegebenen Spektralbereiche liegen im Minimum zwischen den Absorptionsbanden α und β und im Maximum β. Für das König-Martenssche Spektralphotometer nimmt man, der größeren Empfindlichkeit entsprechend, besser das Maximum α bei $\lambda_3 = 578,4\ \mu\mu \pm 2,6\ \mu\mu$ und das schon von Hüfner benutzte Minimum $\lambda_4 = 560\ \mu\mu \pm 2,5\ \mu\mu$. Für diese Bereiche ist für 128fach verdünntes Blut

$$\frac{\alpha_{\lambda_3}}{\alpha_{\lambda_4}} = 1,651 \pm 0,5\,\%.$$

[1]) Du Bois Reymonds Arch. f. Physiol. 1897. S. 137.

Bei steigender Verdünnung scheint $\frac{\alpha_{\lambda_3}}{\alpha_{\lambda_4}}$ abzunehmen. Aus vorliegenden Beobachtungen wurden folgende Zahlentabelle gewonnen.

Tabelle 3.

„relative" Konzentr.	$\frac{\alpha_{\lambda_3}}{\alpha_{\lambda_4}}$	„relative" Konzentr.	$\frac{\alpha_{\lambda_3}}{\alpha_{\lambda_4}}$
2^{-6}	1,652	2^{-10}	1,538
2^{-7}	1,651	2^{-11}	1,788
2^{-8}	1,648	2^{-12}	1,520
2^{-9}	1,638		

Sieht man durch eine ziemlich starke Blutlösung nach einer Lichtquelle, so erkennt man einen Lichthof, verursacht durch eine Trübung. Diese stört natürlich das Photometrieren, denn es entstehen durch innere Reflexion und außerdem durch Beugung Licht-, verluste. In der Literatur werden verschiedene chemische Mittel angegeben, die Trübung zu beseitigen. Diese Art des Arbeitens wurde jedoch als unzweckmäßig vermieden, weil es durchaus nicht sicher ist, daß beim Zusatz von auch neutralen Chemikalien die Konstitution des komplizierten Farbstoffes erhalten bleibt. Ein weiteres Mittel, das Filtrieren, hilft auch nicht. (Nach Einsendung der Arbeit wurden mit Porzellanfiltern bessere Ergebnisse erzielt.) Die Suspension geht durch das gewöhnliche Filter fast restlos hindurch. Ferner hat das Filtrieren den Nachteil, Farbstoffverluste zu verursachen, welche sich nicht meßbar verfolgen lassen.

Bei weiteren Versuchen wurden neue Blutlösungen bis zu anderthalb Stunden in eine Zentrifuge gebracht, welche pro Minute 6000 Touren machte. Es setzt sich während der ersten 40 Minuten ein weißlicher, kräftiger, aber nur geringer Bodensatz ab. Schüttet man die Lösungen ab und zentrifugiert sie wieder (bis zu 50 Minuten), so wiederholt sich das Absetzen nicht mehr. Trotzdem aber ist die Trübung, wenn auch viel geringer, noch vorhanden. Diese Versuche sind mit Blut von etwa 100facher Verdünnung gemacht worden. Die spektralphotometrische Untersuchung einer solchen zentrifugierten Lösung ergab das Bild der Fig. 3. Kurve I gibt als Funktion der Wellenlänge die Durchlässigkeitsfaktoren der unzentrifugierten etwa 100fach verdünnten Blutlösung, Kurve II das der 45 Minuten auf 6200 Touren gebrachten Lösung. Fig. 3 läßt darauf schließen, daß das wagrechte Stück der Absorptionskurven in Fig. 2 im Rot nach Ultrarot auf die oben besprochene Trübung

allein zurückzuführen ist. Das gleiche läßt auch das später gebrachte Bild des Kohlenoxyhämoglobins vermuten, welches, da dort keine Trübung vorhanden, im Rot vollständige Durchlässigkeit zeigt (siehe Fig. 4).

Fig. 3.
Oxyhämoglobin: unzentrifugierte (I.) und zentrifugierte (II.) Lösung.

Auf der unteren Hälfte der Fig. 3 sind noch die Differenzen der beiden Kurven (also der Durchlässigkeiten) aufgetragen.

Tabelle 4 gibt die Durchlässigkeitsfaktoren in Prozenten und die dekadischen Absorptionskonstanten zu Fig. 3, ferner die Differenzen der beiden Kurven.

Beim Vergleich der von Formánek, Lewin und anderen Forschern gegebenen Darstellungen der Absorptionsspektren der Blutfarbstoffe, welche nur durch Schätzung der Intensitäten neben einem Vergleichsspektrum entstanden sind, und der bildlichen Dar-

Fig. 4.
Oxyhämoglobin und Kohlenoxyhämoglobin: Durchlässigkeit in Prozenten.

stellungen dieser Arbeit ist erkenntlich, wie schlecht man sich bei solchen Intensitätsschätzungen allein auf das Auge verlassen kann. Die Minima, wo zu 50 % noch Absorption herrscht, sind in jenen Zeichnungen z. B. als vollkommen durchlässige Stellen angegeben, so sehr wirkte der Kontrast fehlerhaft ein. Es ist deshalb klar, daß nur mit Hilfe des Photometerapparates der Wirklichkeit tatsächlich

Tabelle 4.

Wellen-längen in $\mu\mu$	α_z	α_u	D_z	D_u	$D_z - D_u$
657,5	0,02710	0,06503	93,95	86,09	7,95
645,3	0,03186	0,07028	92,93	85,06	7,8
627,3	0,04223	0,07500	90,73	83,95	6,7
604,9	0,06031	0,09225	87,03	80,86	6,1
600,0	0,0755	0,1125	84,04	77,17	6,8
593,4	0,0235	0,1602	75,26	69,16	6,1
584,8	0,3444	0,3850	45,24	41,21	4,0
578,4	0,6432	0,6769	23,27	21,04	2,3
575,4	0,6765	0,7115	21,06	19,43	1,7
572,8	0,6376	0,6642	23,04	21,67	1,3
567,5	0,4969	0,5341	31,85	29,24	2,7
560,0	0,4028	0,4417	39,56	36,16	3,4
557,5	0,4117	0,4468	38,76	35,74	3,1
551,0	0,5008	0,5525	31,57	28,02	3,6
543,4	0,6518	0,6927	22,29	20,29	2,0
541,7	0,6598	0,7016	21,89	19,88	2,0
538,4	0,6478	0,6805	22,50	20,87	1,6
532,0	0,5281	0,5662	29,64	27,15	2,4
527,0	0,4180	0,4654	38,20	34,24	4,0
521,0	0,3074	0,3538	49,27	44,28	5,0
512,7	0,2508	0,3037	56,13	49,69	6,4
505,5	0,2504	0,3062	56,2	49,4	6,8
489,0	0,3052	0,3358	49,52	46,15	3,3
477,4	0,3663	0,3967	43,02	40,11	2,9
467,8	0,4293	0,4619	37,21	34,52	2,7
454,9	0,5576	0,5986	27,70	25,2	2,5

Zentrifugiertes und unzentrifugiertes Blut.
Durchlässigkeitsfaktoren in Prozenten (D_z bzw. D_u).
Dekadische Absorptionskonstanten (α_z bzw. α_u).

entsprechende Intensitätskurven gegeben werden können, und diese müssen wieder eine sehr große Anzahl von Punkten des Spektrums ausmessen, ein Umstand, der die Spektralphotometrie so ermüdend und zeitraubend macht.

2. Kohlenoxyhämoglobin.

Kohlenoxyhämoglobin heißt der Farbstoff, welcher aus dem Oxyhämoglobin entsteht, wenn Kohlenoxydgas mit Blut in innige Berührung kommt. Das Kohlenoxyd verdrängt den Sauerstoff. Symbolisch wird dieser Farbstoff CO–Hb geschrieben. Der Entdecker des CO–Hb war ein Arzt des Waldenburger Kohlengebietes, welcher den Farbstoff zuerst bei in Gruben verunglückten Bergleuten fand. Er teilte seine Entdeckung Hoppe-Seyler mit, dem wir die ersten genaueren Kenntnisse darüber verdanken.[1]) Die Entstehung von

[1]) Arch. Pathol. (Virchow) XI. 288. 1857.

CO–Hb ist bekanntlich die Ursache des Todes jener Menschen, welche durch das Gas nicht gut „ziehender“ Öfen vergiftet worden sind, und seine Untersuchung ist für die Medizin eben wegen dieser häufigen Unglücksfälle wichtig. Die Banden des Kohlenoxyhämoglobins sind im Vergleich zu jenen des Oxyhämoglobins gegen das blaue Ende des Spektrums mehr oder weniger (bis etwa 8 $\mu\mu$) verschoben, je nachdem der Sättigungsgrad der Lösung mit CO größer oder kleiner ist. Der Tod tritt, wie Formánek[1]) bei Tieren (Meerschweinchen) zeigte, schon vor Sättigung des Blutes mit CO ein. Die kleine Verschiebung ist die Ursache des geringen Farbumschlages, der sich in einem rosavioletten Schimmer zeigt. Nach den Spektrophotographien von Rost, Franz u. Heise[2]) liegen Banden bei 570, 542 und 416 $\mu\mu$.

Die Darstellung des Farbstoffes zu den folgenden Untersuchungen geschah auf diese Weise: Frisches Blut wurde mit destilliertem Wasser auf das 120fache verdünnt. Ein Teil dieser Blutlösung wurde in eine Waschflasche gebracht und durch diese eine Stunde lang Leuchtgas, etwa 3—4 Blasen pro Sekunde, durchgetrieben. Man darf wohl annehmen, daß die Lösung danach mit CO gesättigt war. Während des Durchleitens tritt in der Blutlösung eine Koagulation ein. Es setzen sich einige Zeit nach Beendigung des Durchleitens von Gas aus der Lösung rosarote Flöckchen ab. Nachdem die Lösung filtriert ist, erscheint sie im durchfallenden Licht vollständig klar: Die beim Oxyhämoglobin durch Lichthof sich anzeigende Trübung ist verschwunden.

Es wurde nun die O_2–Hb-Lösung, die als Ausgangsmaterial diente, photometriert und ebenso die dargestellte CO–Hb-Lösung. In Tabelle 5 sind die Zahlenwerte der Durchlässigkeitsfaktoren und der dekadischen Absorptionskonstanten für 33 Stellen des Spektrums für beide Lösungen aufgezeichnet. Fig. 4 zeigt die betreffenden Durchlässigkeitsfaktoren in Prozenten als Kurven aufgetragen. Man sieht in der Abbildung deutlich die Verschiebung der Maxima nach dem blauen Ende des Spektrums. Die beiden Banden liegen bei 567,5 $\mu\mu$ und bei 538 $\mu\mu$ (beim O_2–Hb: 575,4 $\mu\mu$ und 541,7 $\mu\mu$). Die Verschiebung ist also nicht gleich stark, die beiden Maxima liegen näher beieinander als beim O_2–Hb, das Minimum daher (als Addition der beiden dort übereinander liegenden Absorptionsbeträge)

[1]) Ztschr. f. anal. Chem. **40.** 520. 1901.

[2]) Arb. d. Kaiserl. Ges.-Amts **30.** 1909.

entsprechend höher. Daß die Banden des CO–Hb etwas schwächer sind, als die zugehörigen des O_2–Hb, rührt wohl von dem durch die Koagulation und Filtration bedingten Verlust an absorbierendem Material her.

Tabelle 5.

Wellenlänge in $\mu\mu$	Oxyhämoglobin		Kohlenoxyhämoglobin	
	α	$D \cdot 100$	α	$D \cdot 100$
645,3	0,02478	94,45	0,0000	100,0
627,3	0,0293	93,4	0,00367	99,20
615,5	0,0400	91,2	0,01374	96,89
604,9	0,06147	86,80	0,03268	92,75
600,0	0,08800	81,66	0,05291	88,53
593,4	0,1650	68,39	0,1015	79,34
584,8	0,5414	28,75	0,2597	54,99
578,4	0,9876	10,29	0,5222	30,05
575,4	1,042	7,868	0,6506	22,35
571,5	0,9685	10,75	0,7901	16,21
569,0	0,8358	14,6	0,8372	14,55
567,5	0,7609	17,03	0,8447	14,3
565,0	0,6880	20,5	0,8301	14,79
560,0	0,6056	24,8	0,7250	18,84
557,5	0,6179	24,10	0,6918	20,35
554,5	0,6787	20,96	0,6787	20,96
551,0	0,7845	16,43	0,7094	19,53
545,0	0,9685	10,75	0,7820	16,52
541,7	1,010	7,93	0,8430	14,35
538,0	1,018	9,60	0,8594	13,82
533,0	0,8240	15,00	0,8122	15,41
527,0	0,6279	23,56	0,6704	21,36
521,0	0,4432	36,04	0,5026	31,43
512,7	0,3598	43,68	0,3600	43,65
505,5	0,3424	45,45	0,3026	49,82
495,4	0,3516	44,50	0,2825	52,19
489,0	0,3788	41,8	0,2825	52,19
477,4	0,4794	33,15	0,3128	48,67
467,8	0,6063	24,75	0,3955	40,24
454,9	0,9155	12,15	0,5288	29,60
446,0	1,497	3,19	0,7352	18,40
438	∞	0,000	0,1156	6,98
432	∞	0,000	∞	0,000

Durchlässigkeitsfaktoren in Prozenten ($D \cdot 100$) und dekadische Absorptionskonstanten (α) von Oxyhämoglobin und Kohlenoxyhämoglobin.

Die Durchlässigkeiten erreichen beim CO–Hb ab 638 $\mu\mu$ nach dem roten Ende hin den Wert 100 %. Auch hier ist die starke Absorptionsbande im Ultraviolett aus dem starken Absorptionsanstieg im Blau zu vermuten.

Das Kohlenoxyhämoglobin zersetzt sich schon nach 5—6 stündigem Stehen langsam, indem Sauerstoff wieder das CO verdrängt.

Auch in vollständig gefüllten und verschlossenen Gefäßen konnte es nicht konstant gehalten werden. Deshalb wurde darauf verzichtet, mehrere durch Verdünnung mit H_2O auseinander hervorgehende Lösungen photometrisch durchzumessen, weil sie sich wegen der Veränderlichkeit des Farbstoffes doch nicht aufeinander beziehen lassen.

3. Hämatoporphyrin.

Das Hämatoporphyrin, symbolisch Hp, entsteht aus dem Oxyhämoglobin durch Abspaltung des eisenhaltigen Teils der Molekel unter Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure. Das Hämatoporphyrin ist mit dem Gallen- und Blattgrünfarbstoff verwandt und bildet so die Brücke zwischen pflanzlichen und tierischen Farbstoffen. Von Nencki[1]) wurde es zuerst beschrieben. Seine Zusammensetzung ist nach H. Fischer[2]):

$$C_{34}H_{38}O_6N_4$$

Die Ausgangssubstanz zu den Lösungen wurde im vorliegenden Falle folgendermaßen hergestellt: 8,75 ccm Blut wurden mit 100 ccm reinster, konzentrierter Schwefelsäure versetzt. Die Mischung wird heiß und stößt schwache Chlorwasserstoffdämpfe aus, die vom Kochsalzgehalt des Blutes herrühren. Die kleinen entstehenden Fetzchen und Klümpchen lösen sich nach einem Tag Stehens vollständig auf, so daß eine klare Flüssigkeit erhalten wird. Die Konzentration und Nummer dieser Lösung wurde willkürlich mit 1 bezeichnet. 20 ccm dieser Ursubstanz wurden nun mit zweimal 20 ccm derselben Schwefelsäure verdünnt und diese Lösung mit 2, ihre Konzentration mit $\frac{1}{3} = 3^{-1}$ bezeichnet; davon wurden wieder 20 ccm mit zweimal 20 ccm Schwefelsäure gemischt usw. Die Konzentrationen zweier aufeinanderfolgender Lösungen verhalten sich also wie 1 : 3. Die wirklichen Konzentrationen c können nicht angegeben werden, da ich zu deren Bestimmung nirgends die Vierordsche Konstante $A = \frac{c}{\alpha}$ finden konnte. Die Verdünnung mit konzentrierter Schwefelsäure ist deshalb geboten, weil unter gewissen Bedingungen der Farbstoff im Wasser in amorphen Klümpchen ausfällt. Es wurden insgesamt 6 Lösungen hergestellt. Die ersten sind prachtvoll purpurrot; je verdünnter sie sind, desto mehr gehen sie gegen Rotgrün. Die Verdünnung geschah mit

---

[1]) Arch. f. exp. Path. **24**. 442. 1900.

[2]) Oppenh. Handb. d. Biochem. **1**. 359. 1924.

einer 20 ccm Pipette normal bei 15°. Der Verdünnungsfehler ist höchstens 0,15 % da für ausgeglichene Temperatur gesorgt wurde.

Es entstand folgende Reihe von Konzentrationen.

Nr.	Konzentr.		
1	3^{0}	0,0875	ccm Blut pro ccm Lösung
2	3^{-1}	0,02916	„ „ „ „ „
3	3^{-2}	0,00972	„ „ „ „ „
4	3^{-3}	0,00324	„ „ „ „ „
5	3^{-4}	0,00108	„ „ „ „ „
6	3^{-5}	0,00036	„ „ „ „ „

Besondere Mühe machte hier die Herstellung von haltbaren Trögen, da mehrere verwendete Kitte der zerstörenden Wirkung

Tabelle 6.

Wellen-länge in $\mu\mu$	Nr. 1	2	3	4	5	6
667,0	1,426	0,4998	0,2014	0,08661	0,03580	0,01785
660,0	1,585	0,5266	0,2048	0,0888	0,0374	0,0182
651,0	1,733	0,5784	0,2084	0,09017	0,0379	0,01905
645,0	1,824	0,6468	0,2236	0,0926	0,0385	0,0200
636,5	2,068	0,7168	0,2494	0,1003	0,0399	0,02249
630,0	2,097	0,8240	0,2793	0,1120	0,0434	0,0215
622,5	∞	0,9923	0,3423	0,1321	0,0486	0,02155
613,0	—	1,319	0,4407	0,1649	0,0583	0,0273
604,9	—	1,733	0,5983	0,2117	0,0736	0,0350
602,5	—	1,872	0,6303	0,2212	0,08119	0,03690
599,0	—	1,854	0,6498	0,2308	0,0846	0,0364
595,5	—	1,876	0,6394	0,2235	0,0822	0,03534
592,0	—	1,789	0,6089	0,2172	0,07682	0,03433
590,0	—	1,769	0,5985	0,2168	0,0746	0,0348
587,0	—	1,820	0,6089	0,2217	0,07815	0,0356
583,0	—	1,954	0,6617	0,2378	0,0862	0,03791
577,0	—	2,222	0,7448	0,2695	0,0962	0,0412
571,5	—	2,592	0,8537	0,3019	0,1065	0,04663
560,0	—	∞	1,284	0,4320	0,1509	0,0575
557,5	—	—	1,338	0,4582	0,1598	0,05892
552,0	—	∞	1,276	0,4331	0,1459	0,05636
543,4	—	2,700	0,9065	0,2973	0,1011	0,04613
535,0	—	1,824	0,6537	0,2323	0,08424	0,03690
527,0	—	1,794	0,6067	0,2235	0,0813	0,0345
521,0	—	1,747	0,6000	0,2208	0,08133	0,03433
512,7	—	1,719	0,5935	0,2200	0,08133	0,03386
499,0	—	1,756	0,6053	0,2265	0,08169	0,0386
486,5	—	1,897	0,6417	0,2368	0,0940	0,0460
475,0	—	2,149	0,7461	0,2610	0,1105	0,0580
464,9	—	∞	0,9295	0,3100	0,1345	0,0730
454,9	—	—	1,1730	0,4357	0,1635	0,0940
446,0	—	—	1,70	0,6580	0,2096	0,119
438,0	∞	∞	∞	1,051	0,3759	0,149

Hämatoporphyrin (sauer): Dekadische Absorptionskonstanten (α).

der konzentrierten Schwefelsäure nicht standzuhalten vermochten. Endlich gelang es, mit reinem Paraffin Glaströge, von denen der das absorbierende Medium enthaltende an den beiden Durchtrittsstellen des Lichtes einen Durchmesser von 1,005 cm hatte, zusammenzukitten, welche nicht angegriffen wurden, jedoch wegen der leichten Deformierbarkeit des Bindemittels sorgfältig behandelt werden mußten. Das Glas muß zum Kitten mit Paraffin gut trocken sein, da sonst die Schwefelsäure zwischen Glas und Kitt eindringt und dann die Gefäße auseinanderfallen. Am besten überzieht man die Tröge außen und innen mit einer dünnen Haut von Paraffin und läßt nur zwei gegenüberliegende Stellen frei, welche dem Lichtbündel gerade eben den Durchtritt gestatten. Das Glas darf dazu

Tabelle 7.

Wellenlängen in $\mu\mu$	Nr. 1	2	3	4	5	6
667,0	3,75	31,64	62,89	81,92	92,09	95,97
660,0	2,60	29,75	62,40	81,50	91,80	95,90
651,5	1,85	26,40	61,89	81,25	91,65	95,51
645,0	1,50	22,65	59,80	80,80	91,60	95,50
636,5	0,856	19,20	56,30	79,38	91,22	94,95
630,0	0,80	15,00	52,60	77,35	90,50	95,20
622,5	0,000	10,18	45,47	73,77	89,41	95,16
613,0	—	4,80	36,25	68,41	87,44	93,90
604,9	—	1,85	25,22	61,42	84,42	92,25
602,5	—	1,34	23,44	60,09	82,95	91,85
599,0	—	1,40	22,40	58,80	82,50	92,00
595,5	—	1,33	22,94	59,80	82,75	92,18
592,0	—	1,63	24,61	60,65	83,79	92,40
590,0	—	1,70	25,20	60,75	84,25	92,30
587,0	—	1,51	24,61	60,02	83,53	92,15
583,0	—	1,11	21,79	57,84	82,40	91,64
577,0	—	0,600	18,0	53,8	80,2	91,0
571,5	—	0,256	14,01	49,90	78,25	89,82
560,0	—	0,000	5,20	37,00	70,64	87,60
557,5	—	—	4,60	34,82	69,25	87,31
552,0	—	0,000	5,29	36,89	71,47	87,83
543,4	—	0,200	12,4	50,43	79,23	89,92
535,0	—	1,50	22,2	58,58	82,37	91,85
527,0	—	1,61	24,73	59,8	83,0	92,4
521,0	—	1,79	25,12	60,2	82,92	92,40
512,7	—	1,91	25,50	60,3	82,92	92,50
499,0	—	1,75	24,8	59,4	82,85	91,5
486,5	—	1,27	22,82	57,97	80,5	90,0
475,0	—	0,71	17,94	54,83	77,6	87,5
464,9	—	0,000	11,76	49,0	73,4	84,5
454,9	—	—	6,71	36,67	68,62	80,5
446,0	—	—	1,99	21,98	61,7	76
438,0	0,000	0,000	0,00	8,90	42,08	71

Hämatoporphyrin (sauer): Durchlässigkeitsfaktoren in Prozenten.

nicht warm gemacht werden, da sich sonst das Paraffin über die ganze Oberfläche rasch ausbreitet. Am besten nimmt man ein Stück ziemlich dicken Kupferdrahtes, das erhitzt wird und als „Lötkolben“ dient.

Fig. 5. Hämatoporphyrin (sauer): Durchlässigkeit in Prozenten.

Die Hämatoporphyrinpräparate wurden alle am 22. 7. 1924 hergestellt. Konzentration 3^0, 3^{-1}, 3^{-2} wurden am 24. 7., 3^{-3} und 3^{-4} am 26. 7., Konzentration 3^{-5} am 31. 7. photometriert. Auch hier wurde vor den immer gleichen Spalt das Absorptionsmedium, vor dem andern ein Trog mit konzentrierter reiner Schwefelsäure

gestellt. Die Ergebnisse der Messungen sind in den Tabellen 6 und 7 für 33 Punkte des Spektrums aufgeführt. Tab. 6 enthält die dekadischen Absorptionskonstanten, Tab. 7 die zugehörigen Durchlässigkeitsfaktoren in Prozenten. Fig. 5 stellt die letzteren für alle 6 Konzentrationen als Kurven dar. Das Bild zeigt die zwei an Intensität verschiedenen Maxima. Das schwächere liegt bei 599 $\mu\mu$, das stärkere bei 557,5 $\mu\mu$. (Formánek[1]): 604,5—599 $\mu\mu$, 568—553 $\mu\mu$; je nach Herstellung verschieden). Endlich ist auch hier wieder ein sehr starkes Maximum im Ultravioletten durch den Anstieg im Blau gekennzeichnet. Das starke Zurückgehen der beiden erstgenannten Bänder beim Verdünnen, während jenes im Violett noch stark bleibt, erklärt das Auftreten des rotgrünen Tones bei den verdünnten Lösungen, ähnlich wie bei den dichroitischen Kristallen.

4. Methämoglobin.

Läßt man Blut einige Tage stehen, so wird seine Farbe dunkler, bis sie schließlich ins Kaffeebraune übergeht. Deutlicher sieht man das bei Blutflecken auf hellen Stoffen. Der neu entstehende Farbstoff im alternden Blut ist das Methämoglobin, symbolisch Methb. Es entsteht auch in kürzerer Zeit durch Einwirkung vieler Gifte auf den Körper, z. B. gewisser Chinoline, der Nitro-Aniline usw. Sehr schnell läßt sich das Methämoglobin durch Auflösen eines kleinen Kristalls Ferrizyankalium in einer Blutlösung darstellen. Der Umschlag erfolgt fast augenblicklich. Jedoch wirkt das stark färbende Blutlaugensalz störend auf die Photometrie der auf diesem Weg hergestellten Lösungen, weil dadurch die Absorption besonders im Blau viel stärker wird.

Der Entdecker des Methämoglobins war Hoppe-Seyler.[2]) Das Methämoglobin hat die gleiche Zusammensetzung wie das O_2–Hb, enthält aber den Sauerstoff in anderer Bindung. Das wissen wir durch die Arbeiten von A. Gamgee[3]), G. Hüfner[4]), A. Jäderholm.[5])

Bei der Untersuchung dieses Farbstoffes wurden die beiden Eintrittspalten des Photometers auf 0,250 mm gestellt. Der Okularspalt blieb unverändert auf 0,14 mm.

---

[1]) Ztschr. f. anal. Chem. **40**. 515. 1901.
[2]) Zentralbl. Med. Wiss., S. 834. 1864.
[3]) Phil. Trans. Roy. Lond. **158**. 589. 1868.
[4]) Ztschr. phys. Chem. **7**. 65. 1882 und **8**. 366. 1884.
[5]) Ztschr. f. Biol. **16**. 1. 1880.

Extrahiert man alte Blutflecken an Kleiderstoffen und untersucht das Absorptionsspektrum der erhaltenen Lösungen, so bemerkt man zu den zwei Streifen des O_2–Hb noch zwei neue, einen schwächeren im Rot bei 627 $\mu\mu$, einen stärkeren bei 499 $\mu\mu$. (Formánek[1]): 634 $\mu\mu$ und 500,8 $\mu\mu$.) Es ist schwierig, die beiden Maxima genau zu bestimmen, da sie bei weitem nicht so scharf sind, wie die des O_2–Hb und weil das Band bei 499 $\mu\mu$ in einem Gebiet liegt, wo für das König-Martenssche Photometer keine sehr gute Empfindlichkeit herrscht. Ist das Blut bloß einige Tage alt, so sind die beiden Streifen des Methämoglobins schwach, die des Oxyhämoglobins stark. Ist das Blut älter, so werden die Banden des Methämoglobins immer stärker, die des Oxyhämoglobins immer schwächer. Es muß also eine Umwandlung des einen Farbstoffes in den andern vorliegen. Man nimmt an, daß sich der Sauerstoff, welcher beim O_2–Hb (ähnlich wie bei einem Peroxyd:) $Hb\langle{}^{O}_{O}$ [2]) gebunden gedacht wird, in die festere Bindung $Hb\langle\!\langle{}^{O}_{O}$ [2]) übergeht. Die Figur 6 gibt die Entwicklung des einen Spektrums in das andere bei mehreren Blutlösungen, welche durch Extraktion von Blutflecken verschiedenen Alters auf Leinwand gewonnen wurden. Es sind Blutflecken von 7, 13 und 25 Tagen Alter extrahiert und photometriert. Am roten Ende des Spektrums sind jeweils kleine Stücke der Bezugsachsen gezeichnet, weil die Kurven zur besseren Übersicht vertikal verschoben sind. Man erkennt das Wachsen der Methämoglobin- und das Schwinden der Oxyhämoglobinbanden. Bei der sieben Tage alten Lösung sind die O_2–Hb-Banden noch groß, die des Methämoglobins noch klein. Bei dreizehn Tagen ist das Band im Blau des Methämoglobins bereits größer als das O_2–Hb-Band. Die vier Bänder wachsen und verschwinden anscheinend nicht gleichmäßig. Die O_2–Hb-Bänder sind durch Überlagerung mit den Methämoglobin-Banden an Intensität verschieden geworden. Nach 25 Tagen sind die beiden Streifen des O_2–Hb nurmehr kleine „Wellen" in der Intensitätskurve. Die Kurven der Fig. 6 sind alle etwas verzerrt, weil die Ordinaten nur der Quadratwurzel aus der Durchlässigkeit proportional sind. Ferner ist zu bemerken, daß die Lösungen wegen der kleinen extrahierten Mengen

[1]) Ztschr. f. anal. Chem. **40.** 508. 1901.

[2]) K. Bürker in Tiegerstedts Handb. d. phys. Meth. **2** (1). 71. 1911.

an Konzentration bis zu 10 $^0/_0$ verschieden sein können. Die Kurven der Fig. 6 wären vielleicht zu einer Methode der Altersbestimmung von Blut zu gebrauchen; denn es ist anzunehmen, daß zwischen der Menge der beiden Farbstoffe, also zwischen der Stärke ihrer

Fig. 6.
Entwicklung von Methämoglobin in Oxyhämoglobinlösungen.

Absorptionsbanden, von der Zeit (vielleicht auch noch von andern Umständen) abhängige Gleichgewichtsbedingungen herrschen. Das Verhältnis der dekadischen Absorptionskonstanten der Maxima des Methämoglobins zu denen der Maxima des O_2-Hb muß eine Zeitfunktion sein. Zu ihrer Bestimmung wurden die Streifen bei

627 $\mu\mu$ und 575,4 $\mu\mu$ gewählt, wegen der guten Empfindlichkeit des Auges für diese Spektralgegenden. Auf Grund verschiedener Experimente wurde auch eine solche Zeitfunktion gefunden, aber ihre Reproduktion läßt, wie gleich zu Anfang gesagt sein soll, zu wünschen übrig. Sie kann deshalb nur das Prinzip zu einer Methode zur Altersbestimmung des Blutes darstellen. Im folgenden sei diese Methode an Hand der Experimente, welche angestellt wurden, etwas näher beschrieben.

Am 19. 8. 1924 wurden eine Anzahl von etwa handgroßen Baumwoll-Läppchen (Serie 1) mit je 1 ccm frischem Blut betropft und im Laboratorium, wo ziemlich gleichmäßige Temperatur herrschte, an Drähten frei aufgehängt. Am 2. 9. wurde eine weitere Serie 2 solcher Läppchen hergestellt. Von Serie 1 wurde nun je ein Stück nach 13, 15, 17, 21, 23, 25, 28, 29 Tagen untersucht; von Serie 2 je ein Stück nach 1, 3, 7, 9, 11 Tagen. Zu diesem Zweck wurde je ein Läppchen in 100 ccm destilliertem Wasser extrahiert, die jüngeren eine halbe Stunde bis zu den ältesten zweieinhalb Stunden und hier und da mit einem Glasstab gerührt. Nach dieser Zeit hatte sich sämtlicher Farbstoff im Wasser aufgelöst. Die Lösungen wurden darauf noch filtriert und dann photo-

Fig. 7.
Kurve zur Bestimmung des Alters von Blutflecken.

metriert. Sodann wurden die α, d. h. die dekadischen Absorptionskonstanten, für die Stellen 627 $\mu\mu$ und 575,4 $\mu\mu$ gerechnet und die Quotienten $\frac{\alpha_{627}}{\alpha_{575,4}}$ gebildet und als Funktionen der Zeit aufgetragen. Die Zeit: ein Tag wurde als Einheit der Abszissenachse benützt. Fig. 7 gibt ein Bild der von Serie 1 und 2 erhaltenen zwei Kurvenstücke, welche sich ziemlich gut aneinander anschließen. Das erste von links, von Abszisse 1—11, gehört zu Serie 2, das von 13—29 zu Serie 1. Fig. 7 zeigt, daß offenbar der Umwandlung der Farbstoffe ineinander ein ganz bestimmtes Zeitgesetz zugrunde liegt. Die Bedingungen, unter welchen in diesem Fall der Prozeß vor sich ging, sind allerdings möglichst konstant gehalten: Aufhängen in einem Zimmer des Laboratoriums, gleiche Temperatur, Beleuchtung, Lüftung usw. Die aus Kurve 7 interpolierten Werte für die $\frac{\alpha_{627}}{\alpha_{575,4}}$ der einzelnen Tage, die das Blut alt ist, sind in folgender Tabelle festgelegt:

Tabelle 8.

Alter in Tagen	$\frac{\alpha_{627}}{\alpha_{575,4}}$	Alter in Tagen	$\frac{\alpha_{627}}{\alpha_{575,4}}$	Alter in Tagen	$\frac{\alpha_{627}}{\alpha_{575,4}}$
1	0,19	11	0,59	21	0,76
2	0,27	12	0,60	22	0,77
3	0,33	13	0,62	22	0,79
4	0,38	14	0,63	24	0,80
5	0,42	15	0,66	25	0,81
6	0,45	16	0,67	26	0,82
7	0,49	17	0,70	27	0,83
8	0,52	18	0,71	28	0,84
9	0,55	19	0,73	29	0,85
10	0,57	20	0,75		

Eine weitere Reihe von Versuchen unter anderen Bedingungen (Aufhängen der Läppchen im Garten, in einem Vestibül mit inkonstanter Temperatur usw.) gaben aber durchaus keine gute Übereinstimmung mit vorigem Ergebnis.

Es kann sich bei der Umwandlung der Farbstoffe nur um zwei Dinge, welche einzeln oder zusammen wirken, handeln:

1. Innere Molekularumwandlung der Konstitution ohne äußere Einflüsse,

2. Umwandlung rein nur durch Einwirkung von außen, z. B. durch Licht, Gase, Temperatur.

Um diese beiden Umstände zu untersuchen, wurden mit Blut befleckte weiße Leinenstückchen in mit Paraffin verschlossene Glas-

röhren gebracht. Vier dieser Gefäße wurden mit Wasserstoff, welcher elektrolytisch hergestellt war, gefüllt; vier mit Sauerstoff aus einer Bombe. Ferner wurden noch vier unverschlossen gelassene Läppchen präpariert. Die Hälfte aller genannten Präparate wurden in völlige Dunkelheit gebracht, die andere Hälfte an ein Fenster mit nordöstlicher Lage gelegt. Nach 17 Tagen wurden sämtliche Läppchen extrahiert und dann die Lösungen photometriert. Die Ergebnisse lassen sich nicht eindeutig zusammenfassen, weil der Versuche offenbar zu wenig waren. Aber es scheint doch sicher zu sein, daß die Beleuchtung keinen Einfluß hat. Das ging auch aus folgendem hervor.

10 Leinen und 10 Baumwollstreifen (weiß, wie alle verwendeten Stoffe) wurden mit Blut betropft, die Hälfte in vollkommene Dunkelheit, die andere Hälfte an ein Fenster mit Ostrichtung gehängt. Nach dem Messen ergab sich, daß die Stoffart und Belichtung keinen merkbaren Einfluß hatte. Wohl aber scheint es nicht gleichgültig zu sein, wie die Verteilung des Blutes ist; ob man es auf eine einzige Stelle getropft hat, so daß ein kräftig benetzter Fleck entstand, oder ob man es in kleinen Tröpfchen, welche voneinander durch unbenetztes Tuch getrennt sind, über das ganze Läppchen verspritzte. Die Temperatur spielt anscheinend auch eine Rolle, wurde aber gar nicht weiter verfolgt.

Um Eindeutigkeit und volle Kenntnis zu erreichen und so der Gerichtsmedizin nützlich zu sein, muß hier eine eingehende Einzeluntersuchung einsetzen, welche aber außerhalb des Rahmens dieser Arbeit liegt. Eine langdauernde, systematische Untersuchung über die Verwandlung von Oxyhämoglobin in Methämoglobin wäre nötig, um die Einflüsse des Lichts, der Temperatur, der Verteilung, der Gase, der Feuchtigkeit zu studieren. Je weniger Faktoren außer der Zeit mitspielen, desto besser wäre es für die Ausarbeitung einer Methode in dieser Richtung, da bei Gerichtsfällen die wenigsten Bedingungen kontrolliert werden können. Es wäre aber neben der Immunitätsforschung wohl noch diese physikalische Methode zu wünschen: jene gibt die Blutart, diese das Blutalter. Zur weiteren Festlegung einer Zeitfunktion könnten natürlich auch noch die anderen Verhältnisse heranzogen werden, welche sich aus den vier dekadischen Absorptionskonstanten der Maxima bilden lassen, um z. B. vier verschiedene Kurven zu erhalten, die sämtlich der Zeitbestimmung dienen könnten.

5. Prüfung des Beerschen Gesetzes.

Ist J die Stärke eines Lichtstromes, so erleidet dieser im absorbierenden Medium auf der Strecke dx den Verlust

$$-dJ = k \cdot J \cdot dx.$$

k, die Absorptionskonstante, ist vom Medium und von der Wellenlänge abhängig. Ändert sich auf der Strecke d die Anfangsstärke J in J_1, so gilt

$$-\int_J^{J_1} \frac{dJ}{J} = k \int_0^d dx$$

woraus:

$$\text{lognat } J - \text{lognat } J_1 = k \cdot d$$

oder

$$J_1 = J e^{-kd}$$

oder

$$J_1 = J \cdot 10^{-\alpha d}.$$

Dieser Ausdruck ist das Lambertsche Gesetz. Für Lösungen erhält man auf ähnliche Weise die Abhängigkeit von Konzentration c und Schichtdicke d durch das allgemeinere Beersche Gesetz

$$J_1 = J \cdot 10^{-\alpha d c}.$$

Daraus folgt für die gleiche Schichtdicke d (also gleiche Tröge):

$$\frac{\alpha_1}{\alpha_2} = \frac{c_1}{c_2}.$$

Die dekadischen Absorptionskonstanten müssen sich also wie die Konzentrationen verhalten.

Bei den beschriebenen Untersuchungen des Oxyhämoglobins verhalten sich zwei aufeinander folgende Konzentrationen wie 2 : 1, beim Hämatoporphyrin wie 3 : 1. Es müßte also sein im ersten Fall:

$$\frac{\alpha_1}{\alpha_2} = \frac{\alpha_2}{c_3} = \frac{\alpha_4}{\alpha_4} = \ldots \frac{\alpha_{n-1}}{\alpha_n} = 2$$

und im zweiten Fall:

$$\frac{\alpha_1}{\alpha_2} = \ldots \frac{\alpha_{n-1}}{\alpha_n} = 3.$$

Über die Gültigkeit und Berechtigung des Beerschen Gesetzes ist im dritten Band des Kayserschen Handbuches der Spektrokopie umfangreich diskutiert, und es wurde deshalb seine Anwendung auf die vorliegenden Messungen untersucht. Aus den Tabellen wurden die Quotienten der dekadischen Absorptionskonstanten gebildet, und zwar so, daß aus Tabelle 1 für jede Wellenlänge zwei

Tabelle 9.

Prüfung des Beerschen Gesetzes bei O_2–Hb.

Wellenlänge in $\mu\mu$	$2^{-1}/2^{-2}$	$2^{-4}/2^{-5}$	$2^{-6}/2^{-7}$	$2^{-8}/2^{-9}$	$2^{-11}/2^{-12}$	Farbmittel
683,0	1,49	1,83	1,57	1,42	1,92	
674,9	1,54	1,84	—	—	—	
665,0	1,49	1,85	1,57	—	—	
657,5	1,52	1,84	1,54	—	—	
651,5	1,46	1,91	1,52	—	—	
645,3	1,46	1,86	1,55	—	—	1,69
636,5	1,54	1,86	1,55	1,42	—	
627,3	1,54	1,84	1,60	1,54	—	
621,0	1,41	1,82	1,66	1,68	—	
615,5	1,60	1,80	1,72	1,94	—	
610,5	1,66	1,81	1,76	1,92	1,92	
Rot (Mittel)	1,52	1,84	1,60	1,55	1,92	
604,9	1,66	1,88	1,179	1,93	1,92	
600,0		1,93	1,67	2,01	1,88	
597,0		1,96	1,52	1,94	1,46	
593,4		1,82	1,84	2,01	1,60	1,86
584,8				2,41	2,17	
578,4			1,97	2,01	2,44	
575,4			1,99	2,02	2,26	
572,8			1,97	2,02	2,31	
Gelb (Mittel	1,66	1,90	1,74	2,04	2,00	
567,5			1,98	2,08	2,18	
562,8			1,98	2 03	1,99	
560,0			1,99	2,01	1,92	
555,9			1,98	2,02	2,03	
551,0			1,99	2,02	2,41	
545,1			2,02	1,93	2,38	
541,7			2,01	2,02	2,43	2,04
538,4			2,01	2,00	2,39	
532,0			1,90	2,00	1,96	
527,0			1,97	1,95	2,06	
521,0			1,98	1,99	2,07	
517,9			1,94	2,00	2,12	
512,7			1,95	1,99	2,08	
Grün (Mittel)			1,98	2,00	2,15	
505,5			1,95	2,08		
502,0			1,94	2,06		
495,4			1,95	2,15		
489 0			1,96	2,08		
483,0			1,97	2,06		2,01
477,4			1,99	2,06		
472,0			1,96	2,03		
464,9			1,96	2,02		
Blau (Mittel)			1,96	2,06		
460,0			1,95	2,06		
454,9			1,95	1,98		
446,0				1,86		1,97
438,0				2,02		
Violett (Mittel)			1,95	1,98		
Mittel	1,53	1,86	1,81	1,90	2,02	

$\frac{\alpha_{i-1}}{\alpha_i}$ = constans (α = dekadische Absorptionskonstante). — Gesamtmittel 1,88.

Tabelle 10.

Prüfung des Beerschen Gesetzes bei Hämatoporphyrin.

Wellenlänge in $\mu\mu$	Nr. 1/Nr. 2	Nr. 2/Nr. 3	Nr. 3/Nr. 4	Nr. 4/Nr. 5	Nr. 5/Nr. 6	Farbmittel
667,0	2,85	2,48	2,32	2,42	2,00	
660,0	3,01	2,57	2,31	2,37	2,03	
651,5	3,00	2,77	2,31	2,37	1,90	
645,0	2,82	2,89	2,41	2,13	1,92	
636,5	2,89	2,87	2,42	2,52	1,77	2,52
630,0	2,55	2,94	2,49	2,58	2,02	
622,5		2,89	2,59	2,72	2,25	
613,0		2,99	2,68	2,83	2,14	
Rot (Mittel)	2,85	2,80	2,44	2,49	2,02	
604,9		2,89	2,83	2,87	2,10	
602,5		2,97	2,85	2,73	2,19	
599,0		2,85	2,81	2,73	2,32	
595,5		2,93	2,86	2,72	2,33	
592,0		2,94	2,80	2,83	2,24	
590,0		2,95	2,76	2,91	1,95	2,70
587,0		2,98	2,74	2,84	2,19	
583,0		2,96	2,78	2,76	2,27	
577,0		2,98	2,76	2,80	2,33	
571,5		3,03	2,82	2,84	2,29	
Gelb (Mittel)		2,95	2,80	2,80	2,22	
560,0			2,97	2,86	2,62	
557,5			2,92	2,86	2,71	
552,0			2,94	2,97	2,59	
543,4		2,98	3,05	2,94	2,49	2,75
535,0		2,79	2,81	2,76	2,02	
527,0		2,96	2,72	2,75	2,35	
521,0		2,91	2,72	2,71	2,36	
512,7		2,90	2,69	2,70	2,40	
Grün (Mittel)		2,91	2,85	2,82	2,44	
499,0		2,90	2,67	2,77		
486,5		2,96	2,70	2,52		2,71
475,0		2,88	2,85	2,36		
464,9			2,65	2,30		
(Blau (Mittel)		2,91	2,72	2,49		
454,9			2,69	2,66		
446,0			2,58	3,14		2,77
438,0				2,79		
Violett (Mittel)			2,64	2,86		
	2,85	2,88	2,70	2,70	2,22	

$\frac{\alpha_i}{\alpha_{i+1}}$ = const. (α = dekadische Absorptionskonstante).

Gesamtmittel 2,67.

Zahlen derjenigen Seite 103 genannten Konzentrationen genommen wurden, welche sich wie 1 : 2 verhielten. Aus Tabelle 6 konnten sämtliche Konzentrationen benutzt werden, da ja immer eine aus

der andern durch Verdünnen hervorging. In den Tabellen 9 und 10 sind diese Quotienten eingetragen. Die erste Spalte gibt jeweils die Wellenlängen in Mikromillimeter, die folgenden die $\frac{\alpha_{i-1}}{\alpha_i}$, die letzte die Gesamtmittel der Quotienten der ungefähr nach den Farben Rot, Gelb, Grün, Blau, Violett gebildeten und durch Querstriche getrennten Spektralbezirke. Die mit Rot, Gelb usw. bezeichneten Querspalten geben die Mittel der zugehörigen Farbenbezirke der senkrechten Spalten. Die unterste Querspalte gibt die Gesamtmittel der Einzelspalten, also über das ganze sichtbare Spektrum. Das Gesamtmittel der Tabelle 9 (Oxyhämoglobin) ist 1,88 (anstatt 2), das der Tabelle 10 (Hämatoporphyrin) ist 2,67 (anstatt 3), das gibt eine bzw. Unstimmigkeit von 6 bzw. 11 %, während die Beobachtungsfehler im Durchschnitt nicht über 1 % gehen.

Aber diese Gesamtmittel geben aus verschiedenen Gründen (wie ein Gesamtfehler) kein übersichtliches Bild:

1. Es haben in verschiedenen Farben wegen des Ganges des Beobachtungsfehlers die Einzelmessungen verschiedenes Gewicht;

2. sind Zahlen aus den Bezirken geringer und starker Absorption nicht als gleichwertig zu betrachten;

3. läßt sich ein Gang der Quotienten auf diese Art nicht zeigen.

Deshalb wurden ausführlich die Einzelresultate und Teilmittel der Tabellen 9 und 10 gegeben.

Die Abweichungen von 6 bzw. 11 % können aus drei Gründen zu erklären sein:

1. Beobachtungsfehler;

2. Veränderung des Farbstoffes mit wechselnder Konzentration (z. B. Dissoziation);

3. Nicht allgemeine Gültigkeit des Beerschen Gesetzes.

Zur Wertung dieser drei Gründe ist folgendes zu sagen: Der Beobachtungsfehler könnte vielleicht infolge von Temperatureinflüssen oder sonstigen nicht genau gleichzuhaltenden Bedingungen etwas größer sein, aber erreicht gewiß nicht 6 oder gar 11 %. Denkbar wäre einzig Fall 2 und 3. Eine Entscheidung zwischen diesen kann bei einem so kompliziert gebauten Molekel, wie bei dem des O_2–Hb und der damit verbundenen großen Möglichkeit der Veränderung, nicht leicht gewagt werden. Doch hat Fall 3 gewisse Gründe für sich: Im Rot sind die kleinsten Werte der Quotienten und also die größten Abweichungen vom Beerschen Gesetz; sie steigen und

erreichen im Gebiet starker Absorption die besten Werte, fallen dann wieder gegen Blau etwas, was aber gut mit dem dortigen großen Beobachtungsfehler erklärt sein mag, also ohne Bedeutung ist. Der kleine Wert für die Gebiete geringer Absorption ist auffällig. In solchen Gebieten ist zuerst eine Unstimmigkeit des Beerschen Gesetzes zu erwarten, da es ja als „Molekulargesetz“ mit großer Zahl von absorbierenden Individuen rechnet, und geringe Absorption ja ungefähr gleichwertig mit kleiner Anzahl von Molekeln ist. Die Durchschnittswerte der einzelnen Konzentrationen wachsen beim O_2–Hb mit der Verdünnung, beim Hp fallen sie. Dieser Umstand jedoch kann sowohl für den Molekelzerfall, als auch gegen das Beersche Gesetz sprechen.

Ein weiterer, vorerst nicht zu kontrollierender Einfluß könnte auch von der Zerstreuung des Lichtes durch große Molekelkomplexe herrühren, welche sich in den wahrscheinlich wagrechten roten Enden der Absorptionskurven von O_2–Hb kenntlich macht. Möglich, daß dieser Zerstreuungsverlust, welchen ich einfach als Absorption verrechnete, nicht nach dem *e*-Gesetz geht. Jedenfalls kann eine Entscheidung hier so lange nicht gefällt werden, bis man genaueste Kenntnis des Blutfarbstoffmolekels besitzt.

6. Zusammenfassung.

I. Es wird die quantitative spektrophotometrische Ausmessung in Zahlen und Abbildungen gegeben von:

1. einerer wäßrigen Oxyhämoglobin- bzw. Blutlösung in 12 Konzentrationen an 33 Stellen des sichtbaren Spektrums;

2. einer 45 Minuten auf 6200 Touren zentrifugierten, wäßrigen Blutlösung und derselben vor Zentrifugieren an 26 Stellen des Spektrums;

3. einer wäßrigen Kohlenoxydhämoglobinlösung und der entsprechenden Oxyhämoglobin- bzw. Blutlösung an 33 Stellen;

4. einer Hämatoporphyrinlösung in konzentrierter, reinster Schwefelsäure in 6 Konzentrationen an 33 Stellen des Spektrums.

II. Es wird die Größe des Beobachtungsfehlers und seine Abhängigkeit von Absorption, Intensität und Wellenlänge beim Photometrieren mit einem König-Martensschen Spektralphotometer studiert an Hand einer Fehlerkurve der spektralphotometrischen Beobachtung einer Oxyhämoglobin-Absorptionskurve.

III. Es wird das Prinzip einer noch näher zu studierenden spektralphotometrischen Methode zur Feststellung des Alters von

Blutflecken auf Kleiderstoffen angegeben, beruhend auf der Umwandlung von Oxyhämoglobin in Methämoglobin.

IV. Die Prüfung des Beerschen Gesetzes an den dekadischen Absorptionskonstanten der unter I., 1. genannten Oxyhämoglobin- und der Hämatoporphyrinlösungen unter I., 4. ergibt 6 bzw. 11 $^0/_0$ Abweichungen; und zwar absorbieren beim Oxyhämoglobin die verdünnteren Lösungen mehr, als zu erwarten, nähern sich aber, mit Verdünnung fortschreitend, immer mehr dem theoretischen Wert und überschreiten bei den verdünntesten (1 : 4000) Lösungen diesen um ein Geringes, beim sauren Hämatoporphyrin absorbieren die verdünnten Lösungen ebenfalls mehr als zu erwarten, aber der gemessene Wert weicht mit fortschreitender Verdünnung immer mehr vom theoretischen Wert ab.

Zum Schlusse sei es mir erlaubt, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. Aug. Hagenbach, für die Anregung zu dieser Arbeit, für das Interesse, welches er mir während deren Fertigstellung ständig entgegenbrachte, sowie für seine mannigfachen Ratschläge herzlich zu danken. Desgleichen möchte ich Herrn Kantonschemiker Prof. Dr. Kreis, Basel, für die Überlassung der Zentrifuge, Herrn Prof. Dr. Metzner, Basel, für das Besorgen schwer zugänglicher Literatur, der Direktion des Baseler Schlachthauses für den kostenfreien Bezug vieler Blutproben, und dem Herrn Hallenmeister der Großhalle Basel für die große Mühe und Sorgfalt beim Abfüllen und Defebrinieren des Blutes meinen besten Dank sagen.

Basel, Physikalische Anstalt im Bernoullianum, Februar 1925.

(Eingegangen am 2. Januar 1926.)

Die Desensibilisierung farbenempfindlicher Platten.

Von

Dr. A. Hübl.

Mit 1 Figur im Text.

Wenn auch die Theorie der Desensibilisatoren noch keineswegs geklärt ist, so scheint doch die von Dr. Lüppo-Cramer ausgesprochene Annahme, daß die Wirksamkeit dieser Substanzen

durch ihr oxydatives Verhalten bedingt ist, berechtigt zu sein und auch Dr. Kögel[1]) bezeichnet, in Übereinstimmung mit dieser Anschauung, die Desensibilisatoren als außerordentlich „wasserstoffbegierig“.

Sie zeigen also eine gewisse gegensätzliche Ähnlichkeit mit den chemischen und nicht mit den optischen Sensibilisatoren.

Dabei ist es aber nicht ausgeschlossen, daß der desensibilisierende Farbstoff auch als Sensibilisator wirken kann und Phenosafranin z. B. macht tatsächlich die photographische Platte schwach grünempfindlich. Das ist aber eine Eigentümlichkeit des Farbstoffes, die mit seiner Wirksamkeit als Desensibilisator gar nichts zu tun hat, denn für einen Farbensensibilisator ist sein Verhalten im Lichte maßgebend, während für den Desensibilisator nur sein chemischer Charakter in Betracht kommt. Um das Bromsilber farbenempfindlich zu machen, ist unbedingt ein Farbstoff erforderlich, ein Desensibilisator kann aber auch farblos sein, wie das z. B. beim Pinakryptolgelb der Fall ist, das zu den besten Desensibilisatoren zählt, die wir kennen.

Die Farbe ist also nur eine zufällige, nebensächliche Eigentümlichkeit der Desensibilisatoren und ihre Wirksamkeit kann daher auch nicht spektral begrenzt sein.

Auch Stammreich und Thüring[2]) konnten bei einer Reihe von Versuchen mit farbenempfindlichen Platten kein mit der Farbe der Desensibilisatoren im Zusammenhang stehendes spektrales Wirkungsmaximum konstatieren, sie fanden vielmehr, daß sich die Wirksamkeit aller dieser Substanzen nur im spektralen Blau und Ultraviolett bemerkbar macht. Bei der Desensibilisierung würde also lediglich die Eigenempfindlichkeit des Bromsilbers verringert werden, während die relative Farbenempfindlichkeit, das ist das Verhältnis $\frac{\text{Farbenempfindlichkeit}}{\text{Blauempfindlichkeit}}$, das mit v bezeichnet werden soll, ungeändert bliebe.

Es erscheint jedoch mehr als fraglich, ob diese Beobachtungen tatsächlich zutreffend sind, denn eine ganze Reihe von Versuchen hat mir gezeigt, daß die Farbenempfindlichkeit einer Platte, gleichgültig, durch welchen Sensibilisator sie bedingt wird, bei der Desensibilisierung fast immer viel mehr herabgesetzt wird, als die Blau-

[1]) Photographische Industrie 1925, S. 1143.

[2]) Zeitschr. f. wiss. Photogr. 1925, S. 363.

empfindlichkeit, und daß daher die relative Farbenempfindlichkeit *v* eine sehr bedeutende Verkleinerung erfährt.[1])

Man kann für solche Versuche entweder einen Spektrographen oder besser ein Keilsensitometer benutzen, das man mit einer blauen und gelben Folie belegt hat.[2]) Die Farbenempfindlichkeit vor und nach der Desensibilisierung läßt sich aus Sensitometerversuchen leicht und sicher rechnen, während photographische Aufnahmen des Spektrums eigentlich nur qualitative Vergleiche ermöglicht, wobei auch grobe Täuschungen nicht ausgeschlossen sind.[3])

Die vorstehende Figur zeigt die Resultate eines Sensitometerversuches, der die Abnahme der relativen Farbenempfindlichkeit bei der Desensibilisierung deutlich erkennen läßt.

Es wurden Streifen einer Pinacyanolplatte benutzt, die vor und nach der Behandlung mit verschiedenen Desensibilisatoren beim Lichte einer Halbwattlampe unter dem Keilsensitometer exponiert wurden und *b* entspricht der Schwärzung unter dem Blaufilter, *g* jener unter dem Gelbfilter.

Vor der Desensibilisierung ist die Platte, wie man sieht, überwiegend gelbempfindlich; nach der Desensibilisierung ist die Schwärzung unter der Gelbfolie bedeutend kürzer und die Gelbempfindlichkeit hat daher viel mehr abgenommen als die Blauempfindlichkeit.

Aus der Längendifferenz der beiden Schwärzungen ergeben sich die nachstehenden Farbenempfindlichkeiten:

Vor der Desensibilisierung war $v = 1{,}8$.

Nach der Desensibilisierung mit Phenosafranin 1 : 5000 ist $v = 0{,}35$.
„ „ „ „ Pinakryptolgrün 1 : 5000 „ $v = 0{,}15$.
„ „ „ „ Pinakryptolgelb 1 : 2000 „ $v = 0{,}00$.

Da ein Phenosafranin- oder Pinakryptolgrün-Vorbad die Blauempfindlichkeit der Platte auf etwa $^1/_{100}$ restringiert, so wird, wie diese Zahlen zeigen, die absolute Gelbempfindlichkeit durch

Phenosafranin auf $^1/_{500}$ und durch
Pinakryptolgrün „ $^1/_{1200}$ herabgesetzt

und Pinakryptolgelb vernichtet sie gänzlich.

Diese Tatsachen stehen in vollem Einklange mit der von Dr. Kögel und Dr. Steigmann[4]) aufgestellten Theorie der optischen Sensibilisierung, der die Annahme zugrunde liegt, daß die sensibili-

[1]) [2]) Photographische Rundschau 1925, S. 197.
[3]) Dr. Hübl, Die orthochromatische Photographie S. 32.
[4]) Photographische Industrie 1925, S. 1143.

sierenden Farbstoffe an und für sich einen so hohen Grad von Lichtempfindlichkeit besitzen, daß sie bei der Exposition der photographischen Platte durch die langwelligen Strahlen direkt eine chemische Veränderung erfahren, wodurch das mit ihnen im innigen Kontakt stehende Bromsilber entwicklungsfähig wird.

Man kann nun weiter annehmen, daß durch die Gegenwart eines Desensibilisators nicht nur die Lichtempfindlichkeit des Bromsilbers, sondern auch die des sensibilisierenden Farbstoffes herabgesetzt wird, wodurch er seine Wirksamkeit mehr oder weniger einbüßt oder, wie das beim Pinakryptolgelb der Fall ist, auch ganz verliert.

Daß die Lichtempfindlichkeit der als Sensibilisatoren benutzten Farbstoffe durch die Desensibilisatoren verringert oder auch ganz aufgehoben wird, läßt sich leicht zeigen. So bleicht z. B. eine mit Pinakryptolgelb vesetzte sehr verdünnte Lösung von Pinachrom im Sonnenlichte viel langsamer als eine solche ohne diesen Zusatz und mit Pinachrom gefärbtes Bromsilber, das durch Tageslicht fast momentan, und auch durch rotes Licht allerdings langsamer entfärbt wird, wird nach dem Übergießen mit einer Pinakryptolgelblösung vollkommen lichtbeständig.[1])

Wenn es auch im allgemeinen nicht zulässig ist, aus der sichtbaren Veränderung, welche eine Substanz im Lichte erfährt, auf ihr Verhalten bei sehr kurzer Belichtung zu schließen, so kann diesen Versuchen eine gewisse Bedeutung für die Theorie der Farbendesensibilisierung doch nicht abgesprochen werden.

Die Bromsilber- und Farbstoffdesensibilisierung sind voneinander unabhängig und das erklärt die Tatsache, daß, wie das obige Beispiel zeigt, verschiedene Desensibilisatoren, welche die Blauempfindlichkeit auf den gleichen Bruchteil herabsetzen, die Farbenempfindlichkeit sehr verschieden beeinflussen können.

Noch besser werden diese Verhältnisse durch das nachstehende Beispiel illustriert: Pinakryptolgrün, Phenosafranin und Scharlach N[2]) als Vorbad 1 : 5000 benutzt, verringern die Blauempfindlichkeit einer Pinachromplatte auf etwa $^1/_{100}$, während für die Farbenempfindlichkeit nach der Desensibilisierung folgende Werte gefunden wurden:

Pinakryptolgrün . $v = 0{,}02$
Phenosafranin . . $v = 0{,}07$
Scharlach N . . $v = 0{,}20$

---

[1]) Photographische Rundschau 1925, S. 72.

[2]) Photographische Industrie 1925, S. 129

Die drei Desensibilisatoren bewirken die gleiche Verringerung der Blauempfindlichkeit des Bromsilbers, verhalten sich aber als Farbstoffdesensibilisatoren sehr verschieden, denn das Pinakryptolgrün ist in dieser Beziehung 10mal, das Phenosafranin 3mal so wirksam wie der Scharlach N.

Gewiß gibt es auch Substanzen, die nur auf das Bromsilber, nicht aber auf den Farbstoff empfindlichkeitsverringernd wirken.

b g b g b g b g

nicht des. Phenos. Pin. grün Pin. gelb

Für eine mit Pinachromviolett sensibilisierte Platte ist das z. B. bei der Desensibilisierung mit Scharlach N der Fall. Die Blauempfindlichkeit sinkt dabei auf $^1/_{100}$, die Gelbempfindlichkeit erfährt dadurch die gleiche Verringerung und die relative Farbenempfindlichkeit v bleibt daher ungeändert. In solchen Fällen würden die Beobachtungen von Stammreich und Thüring zutreffend sein.

Die relative Farbenempfindlichkeit v kann aber durch einen Desensibilisator niemals eine Steigerung erfahren und es ist nicht recht verständlich, daß Stammreich und Thüring in gewissen

Fällen eine solche doch beobachtet haben wollen. Die Grünempfindlichkeit einer Erythrosinplatte soll z. B. durch Methylgrün, Kristallviolett, Phenosafranin usw. auf das Doppelte gesteigert werden, doch zeigt der Versuch, daß das durchaus nicht der Fall ist, denn diese Farbstoffe, auch in äußerst verdünnten Lösungen benutzt, verringerten, wie zu erwarten stand, die Grünempfindlichkeit bedeutend mehr als die Blauempfindlichkeit.

So restringiert ein Kristallviolettvorbad 1 : 200000 die Blauempfindlichkeit einer Erythrosinplatte auf $^1/_8$, die Grünempfindlichkeit aber auf $^1/_{24}$ und für ein Phenosafraninvorbad 1 : 1000000 wurden die Zahlen $^1/_3$ und $^1/_5$ gefunden.

Die vorstehenden Ausführungen sollten den Beweis erbringen, daß bei der Desensibilisierung einer orthochromatischen oder panchromatischen Platte die Verringerung der relativen Farbenempfindlichkeit v einer direkten Desensibilisierung des Farbstoffes, einer Steigerung seiner Lichtbeständigkeit zuzuschreiben ist und daß daher die Abnahme der Farbenempfindlichkeit unabhängig von jener des Bromsilbers erfolgt.

Allerdings ließe sich diese Unabhängigkeit auch durch die Annahme erklären, daß der sensibilisierende Farbstoff durch den Desensibilisator vom Bromsilber abgedrängt wird, etwa so, wie das z. B. Bromsalze tun. Dafür bestehen aber keinerlei Anhaltspunkte, denn das z. B. mit Pinachrom gefärbte Bromsilber erfährt durch eine Lösung von Pinakryptolgelb keine sichtbare Veränderung.

Man könnte aber auch eine chemische Veränderung der Sensibilisatoren durch den Desensibilisator, etwa die Bildung von Kolloidkomplexen, annehmen, und tatsächlich vereint sich das saure Erythrosin mit dem basischen Pinakryptolgelb zu einer wasserunlöslichen Verbindung und die Lösungen der Isocyanine wechseln beim Zusatz von Pinakryptolgelb sehr merkbar den Farbenton.

Dieser Annahme widerspricht aber die Tatsache, daß die Abnahme der Farbenempfindlichkeit von der Konzentration des Desensibilisators abhängt. So wurden z. B. für eine Pinachromviolettplatte $v = 1{,}6$ bei der Desensibilisierung mit

Pinakryptolgrün 1 : 2000 . . $v = 0{,}26$
„ 1 : 5000 . . $v = 0{,}55$
„ 1 : 10000 . . $v = 1{,}23$ gefunden.

Da die Bromsilberschicht doch nur Spuren des sensibilisierenden Farbstoffes enthält, so müßte schon die Lösung 1 : 10000 zu seiner

chemischen Veränderung genügen und die Maximaldesensibilisierung bewirken. Das ist aber nicht der Fäll, denn die Farbendesensibilisierung folgt dem gleichen Gesetz wie die Abnahme der Bromsilberempfindlichkeit; in beiden Fällen sinkt die Lichtempfindlichkeit proportional mit der Konzentration des Desensibilisators.[1] Weder das Bromsilber noch der Farbstoff erleiden durch den Desensibilisator eine chemische Veränderung, seine Gegenwart macht sich, ebenso wie die eines chemischen Sensibilisators, erst bei der Belichtung der Platte geltend. Die erwähnte Proportionalität gilt selbstverständlich nur für sehr verdünnte Lösungen, wie man sie in der Praxis benützt; wächst die Konzentration über ein bestimmtes Maß, so wird die Empfindlichkeitsabnahme immer geringer und nähert sich allmählich einem bestimmten Grenzwert, der von der Natur des Desensibilisators und der lichtempfindlichen Substanz — Silbersalz oder Farbstoff — abhängt.

Eingegangen am 27. Dezember 1925.

Vergleichende Tabelle der spektralen Farbenempfindlichkeit von Brom-, Jod- und Chlorsilber und der Wirkung der wichtigsten Farbensensibilisatoren.

Von

Prof. Dr. Joseph Maria Eder, Wien.

Die Kenntnis der relativen Farbenempfindlichkeit der gebräuchlichen photographischen Platten spielt eine wichtige Rolle bei der praktischen orthochromatischen Photographie, bei Dreifarbenaufnahmen, der Spektrumphotographie für Zwecke der Spektralanalyse, in der Reproduktionstechnik im allgemeinen und bei der Wahl der Dunkelkammerbeleuchtung.

Ich habe im Laufe der Jahre oft und oft spektrographische Untersuchungen der verschiedenartigsten photographischen Schichten, sowohl mit Glas-, Quarz- und Konkavgitter-Spektrographen unter Benutzung verschiedener Lichtquellen vorgenommen.

Die spektrale Empfindlichkeit gab ich nicht nur in Wellenlängen des wirkenden Lichtes an, sondern belegte das so charakteristische Aussehen der Empfindlichkeits- und Sensibilisierungsbänder in verschiedenen Veröffentlichungen durch getreue Faksimile der Spektrum-Photographien, und zwar zuerst im Jahre 1884 in meiner Abhandlung „Über das Verhalten der Haloidverbindungen des Silbers

[1] Photographische Rundschau 1925, S. 73.

gegen das Sonnenspektrum und die Steigerung ihrer Empfindlichkeit durch Farbstoffe" (Sitzungsber. d. Wiener Akad. d. Wissensch. vom 4. Dezember 1884). Die Aufnahmen waren mittels dreier Glasprismen gemacht und in Lichtdruck reproduziert. Später veröffentlichte ich derartige Faksimile-Spektrumphotographien in dem Werke Eder und Valenta, „Beiträge zur Photochemie und Spektralanalyse", Wien 1904, ferner in meinem Ausführlichen Handbuch der Photographie, Bd. I, 3, 1912 und zuletzt in der zweiten Auflage von Eder und Valenta, „Atlas typische Spektren", Wien 1924, in welchem auf Tafel 25 zuerst das vollständige prismatische Sonnenspektrum im sichtbaren Teil, geschlossen von A bis zu Beginn des Ultravioletts in einer Länge von 24 cm abgebildet wurde, ferner mittels eines Quarzspektrographen in ebensolcher Länge das ultraviolette Sonnenspektrum. Auch findet sich dort die Wirkung des Sonnenspektrums aut Chlor-, Jod-, und Brom-Bromjodsilber heliographisch abgebildet, desgleichen die wichtigsten Farbensensibilisatoren der Eosin-, Zyanin-, Pinachrom- und Pinazyanolreihe, während ähnliche Tafeln in Bromsilber-Gelatinekopien in einer ausführlichen Abhandlung (Eder, Sitzungsberichte d. Akad. d. Wissenschaften in Wien, Mai 1915) publiziert worden waren, welche die grundlegenden Eigenschaften der in den Farbwerken von Meister, Lucius & Brüning in Höchst am Main hergestellten Sensibilisatoren in Abbildungen, schematischen Kurven und Wellenlängenmessungen klar machte.

Aber diese Abhandlungen und Tafelwerke sind sehr zerstreut, ebenso die Untersuchungsergebnisse zahlreicher anderer Forscher, so daß es schwer ist, rasch einen Überblick über die praktisch wichtigsten Eigenschaften gewöhnlicher und farbenempfindlicher Platten im Bedarfsfalle zu gewinnen.

Deshalb nahm ich eine Neubearbeitung über die Farbenempfindlichkeit der wichtigsten photographischen Silberhaloidschichten vor, welche in knapper Form in tabellarischer Übersicht diese Verhältnisse der verschiedenen Lichtempfindlichkeit in einheitlicher Behandlung klar macht.

Die Prüfung der Farbenempfindlichkeit wurde von mir im Sonnenspektrum vorgenommen und die Angaben beziehen sich auf die in der praktischen Photographie gebräuchlichen Belichtungszeiten innerhalb des normalen Spielraumes der Exposition.

Die Lage der Empfindlichkeitsmaxima und der Schwärzungsstreifen im Sonnenspektrum ist allerdings nicht völlig konstant. Die Lage der Maxima variiert mit der Art der verwendeten Lichtquelle (je

nachdem diese mehr oder weniger von reinem Weiß des Sonnenlichtes entfernt ist). Als Beispiel führe ich an, daß ich bei Verwendung eines Glasspektrographen mit ein und derselben Bromsilber-Gelatineplatte folgende Schwankungen der Empfindlichkeitsmaxima im Spektrum fand.

		Maximum der Empfindlichkeit
Bromsilber-Gelatine,	Sonnenlicht	451 $\mu\mu$
„ „	Auer-Gasglühlicht	454 „
„ „	Gas-Argandbrenner	456 „
„ „	Petroleum-Flachbrenner	457 „

Darauf hatte ich bereits in den Sitzungsberichten der Akad. d. Wissenschaften in Wien am 11. Juli 1901 (abgedruckt auch in: Eder und Valenta, Beiträge zur Photochemie, 1904, II, S. 132) hingewiesen.

Die photographischen Maxima der Spektralwirkung auf Bromsilber-Gelatineplatten treten stets als breite Bänder auf und lassen sich deshalb schwer festlegen, jedoch entsprechen oben angegebene Zahlen gut den tatsächlichen Verhältnissen bei kurzen Belichtungen mit guter Glasoptik.

Unter sonst gleichen Umständen erleiden aber diese Maxima eine kleine Veränderung bei Anwendung von Konkavgittern oder Quarzspektrographen in der Zone der kurzwelligen Strahlen. Z. B. gibt der Gitterspektrograph das Maximum der Sonnenwirkung auf Bromsilbergelatine (mit Entwicklung) bei 447—445 $\mu\mu$, also etwas niedriger als mit Glasapparaten.

Überdies variieren die Maxima der Sensibilisierungsbänder auch ein wenig mit verlängerter Belichtungszeit. Normal soll man die kürzeste zulässige Belichtungszeit wählen; bei steigender Belichtung verbreitern sich meistens die Schwärzungsstreifen langsam gegen das rote Ende des Spektrums, dagegen viel rascher gegen das violette Ende. In solchen Fällen rückt der Schwerpunkt des Schwärzungsbandes von Bromsilbergelatineplatten im Glasspektrographen von 451 nach 443 und im Gitterspektrographen verschiebt sich das richtige Maximum von 446 auf das scheinbare Maximum von 436.

Diese Schwankungen und ihre Ursachen muß man kennen, um die differierenden Angaben verschiedener Autoren zu verstehen; praktisch sind sie allerdings für die Beurteilung der effektiven Farbenempfindlichkeit in der Reproduktionstechnik von geringem Einfluß.

Bei Chlorsilbergelatine ist die Bestimmung des Maximums der Empfindlichkeit in besonders hohem Grade von den optischen Apparaten abhängig, weil es in jenem kurzwelligen Teile liegt, in dem die Glasabsorption eine sehr große Rolle spielt. Bei Verwendung von Glasprismen und Linsen scheint das Maximum der Wirkung des Sonnenspektrums bei 395 $\mu\mu$ zu liegen (Grenze von Violett und Ultra-

Verzeichnis der spektralen Empfindlichkeit von Silberhaloiden und von verschiedenen Sensibilisatoren auf Bromsilber im Sonnenspektrum (nach J. M. Eder).

Die Wellenlängen des Lichtes sind in $\mu\mu$ (Milliontelmillimeter) angegeben. Die Buchstaben bedeuten Fraunhofersche Linien des Sonnenspektrums.

	Empfindlichkeit bei kurzer Belichtung	Empfindlichkeit bei längerer Belichtung	Maximum der Empfindlichkeit	Depression der Wirkung
Bromsilber-Gelatineplatte	Beginn ungefähr bei 500 oder 480 im Hellblau, verlaufend ins Ultraviolett	Das Schwärzungsband rückt langsam und schwach gegen Grün und Gelb vor, aber viel stärker gegen Blauviolett und Ultraviolett	Gewöhnlich 451. — Bei Bromsilber-Gelatine mit etwas größerem Jodsilbergehalt ungefähr bei 460	Es fehlt praktisch die Grün-, Gelb- und Rotempfindlichkeit
Bromsilber-Kollodium	Beginn ungefähr bei 480 oder 450 in Indigoblau	Verhält sich ähnlich	Bei 430 in Indigoblau	Ebenso
Nasse Jodsilber-Kollodiumplatte mit Eisensulfat-Entwicklung	Beginn der Schwärzung kräftig bei 437	Die Schwärzung rückt fast nicht gegen Hellblau und Grün vor, sondern wächst nur gegen Ultraviolett	Bei 425—420	Es fehlt praktisch die Empfindlichkeit von der Grenze des Hellblau bis Rot
Chlorsilber mit chemischer Entwicklung	Beginn ungefähr bei 410	Das Schwärzungsband rückt schwach bis etwa 430 vor, dagegen kräftig ins Ultraviolett	Mit Glasapparaten und Sonnenlicht ca. 395 an der Grenze von Violett und Ultraviolett; mit Gitterspektrographen bei bei 355 im Ultraviolett	Praktisch unempfindlich gegen Blau bis Rot

Farbstoff	Sensibilisiert bei kurzer Belichtung	Sensibilisierungsband bei längerer Belichtung	Maximum der Sensibilisierung	Depression der Wirkung
Dizyanin (grünblauer Farbstoff)	Etwas über die Fraunhofersche Linie a im Rot (725) bis Orangerot und weiter bis $D\,{}^1/_2\,F$ (etwa 560)	Vom Beginn d. Infrarot bei 930 oder 880; kräftiges Band bei a (725) im Rot, über Orange, Gelb, schwächer über 550 ins Gelbgrün verlaufend	1. Maximum 700—687 2. Maximum 623 (beide breit und geschlossen)	Gelb, Grün, Blaugrün zwischen D und F
Pinachromblau (blauer Farbstoff)	Etwas nach a im Rot (710) über Orange bis $D\,{}^1/_2\,E$ (etwa 560)	Beginn vor A (765), stark bei a ansteigend bis 565 im Rot, kräftig fortlaufend über Orange, Gelb bis ins Grün vor E (535)	1. Maximum 665 2. Maximum 590 (beide breit und geschlossen)	Im Dunkelgrün und Blaugrün zwischen E und F

Pinachromviolett (violetter Farbstoff)	Weniger weit im Rot als Pinachromblau oder Pinazyanol. — Wirkung beginnt bei B im Rot, geht über Orange und Gelb in einen Teil von Grün ($D\,{}^1/_2\,E$); also von 670 bis 560 oder 545	Beginn vor a bei 725 im Rot über Orange, Gelb und Grün vor E (etwa 535)	1. Maximum 650 2. Maximum 570 (ebenso)	Starke Depression im Dunkelgrün und Blaugrün zwischen E und F
Pinazyanol (blauer Farbstoff)	Ein wenig weiter ins Rot reichend als Pinachromviolett; Beginn vor B im Rot (etwa 688) über Orange bis Gelb, allmählich verlaufend im Grün bis etwa 550	Zwischen a und A (730) beginnend, breit und stark verlaufend bis 527 oder 520 vor E	1. Maximum 655 2. Maximum 580 Beide breit und zusammenfließend	Starke Depression im Dunkelgrün und Blaugrün. Spezieller Rot- und Gelb-Sensibilisator
Pinachrom (violetter Farbstoff)	Beginn hinter C im Orangerot (655 oder 650), kräftig bei 635 und breit und stark bis E im Grün (etwa bis 500) verlaufend	Etwas vor a im Rot (bei 720) beginnend, rasch ansteigend zwischen B u. C (670), kräftig über Orange, Gelb und Grün (527) sinkend bis $E\,{}^1/_2\,F$ (500 od. 490)	1. Maximum 620—610 beiderseits breit verlaufend. 2. Maximum 550—540 Ineinanderfließend	Geringe Depression in Blaugrün zwischen E und F, die bei längerer Belichtung sich ausgleicht. — Panchromatisch von Rot bis Ultraviolett
Pinaverdol (violettroter Farbstoff)	Beginn zwischen C und D (etwa 635), wird erst im Gelb bei D (590) sehr kräftig u. verläuft in geschlossenem Band bis Blau. Füllt sehr gut die Lücke im Blaugrün aus	Beginn vor C (660), dann kräftig und kontinuierlich über Orange, Gelb, Grün, anschließend an Blau nach Violett	1. Maximum 580—570 2. Maximum 540—500 Fast kontinuierlich ineinander übergehend	Fast keine Depression in Blaugrün. Panchromatisch von Orange bis Ultraviolett. Besonders schleierlos
Pinaflavol (gelber basischer Farbstoff)	Breites Band von Gelb bei D (589) bis Grün (530), mit Anschluß an Blau und Violett. Spezieller Sensibilisator für Grün und Blaugrün	Beginn im Gelb oder Gelborange, kräftig geschlossen über Grün, Blau und Violett	Maximum 589—530 Breites Band anschließend an Blau	Geschlossen von Gelb über Grün und Blau ins Ultraviolett
Eosin (Tetra-Bromfluoreszeinnatrium) (roter Farbstoff)	Band von 545—510 in Grün	Von 570 oder 560 bis etwa 485 in Grün	Maximum 542—540 Schmäleres Band	Starke Lücke in Blaugrün
Erythrosin (Tetrajodfluoreszeinnatrium) (roter Farbstoff mit Blaustich)	Band von 570—548 im Grün	Von 610 oder 600—540 von Gelb und Grün	Maximum 564—560. Ziemlich schroff gegen Gelb abfallend, langsam mit zweiten schwachen Maximum gegen Ende des Grün verlaufend	Lücke in Blaugrün, Minimum bei 502—495

violett), während das Konkavgitter das Maximum weiter im Ultraviolett, bei 355 $\mu\mu$ ergibt; dies ist auch in der folgenden Tabelle registriert.

Es bleibt noch zu erwähnen, daß die Bromsilberkollodien das Maximum der Empfindlichkeit bei etwa 430 $\mu\mu$, also nicht an derselben Stelle wie Bromsilbergelatine, aufweisen. Die „Bromsilberkollodien" der Reproduktionstechniker enthalten häufig einen kleinen Gehalt an Chlorsilber (etwa 15 $^0/_0$); sie verändern das Empfindlichkeitsmaximum nicht und werden nur zu dem Zwecke gemacht, den Reifungsvorgang zu regulieren und das Verhalten gegen Farbensensibilisation günstig zu beeinflussen.

Die in meiner Tabelle gemachten Angaben über die Wirkung der Farbstoffzusätze gelten sowohl für die in der Emulsion gefärbten Schichten als für die mit dem Badeverfahren hergestellten Platten. Allerdings geben die Badeplatten stets etwas bessere Farbensensibilisierung und meist etwas breiter ausgedehnte Sensibilisierungsbänder, aber die Lage der Maxima und der Schwärzungsstreifen ist annähernd dieselbe, so daß diese Tabelle zur Orientierung in beiden Fällen dient. Die Badeplatten kann man sich bekanntlich selbst herstellen, wenn man 1 Teil des Farbstoffes in 1000 Teilen Alkohol löst und etwa 6 ccm dieser Farblösung mit 100 ccm Alkohol und 200 ccm Wasser verdünnt. Badezeit der Bromsilbergelatineplatten 4 Minuten im Finstern und rasches Trocknen, womöglich in einem gut ventilierten Trockenschrank. — Spült man die Platten unmittelbar nach dem Baden in der Farbstofflösung kurz mit Wasser ab (bis es gleichmäßig fließt), so geht nur wenig von der Farbenempfindlichkeit verloren, aber die Platten gewinnen an Haltbarkeit.

Ammoniakzusatz zum Farbbad ist nur bei der Verwendung von Eosin, Erythrosin und Dizyanin von Vorteil, bei den anderen genannten Farben aber nicht.

Die Farbensensibilisatoren wirken auf Bromsilbergelatine, Bromsilberkollodium und Chlorsilberemulsion nicht nur quantitativ verschieden, sondern einigermaßen auch qualitativ; die Sensibilisierungsmaxima differieren in ihrer spektralen Lage mitunter um mehrere Milliontelmillimeter der Wellenlänge des wirkenden Lichtes, jedoch ist die allgemeine Konfiguration und der Ort der Maximalwirkung der sensibilisierenden Wirkung ungefähr gleich.

Die Kinofilms der deutschen, amerikanischen und französischen Großindustrie, sowie die meisten Roll- und Planfilms des Handels, sind mit Erythrosin orthochromatisch gemacht.

Eingegangen am 8. Januar 1926.

Für die Redaktion verantwortlich: Prof. K. Schaum in Gießen.

Beilage: Polytechnische Buchhandlung A. Seydel, Berlin S.W. 11.

Metzger & Wittig, Leipzig.

XXIV. Band. Heft 5.

ZEITSCHRIFT
für
wissenschaftliche Photographie
Photophysik und Photochemie

Unter Mitwirkung befreundeter Fachgenossen

insbesondere von

H. Kayser
o. em. Professor an der Universität Bonn

herausgegeben von

K. Schaum
o. ö. Professor an der Universität Gießen

1926

Verlag von Johann Ambrosius Barth in Leipzig
Salomonstraße 18b

Bestellungen auf die Zeitschrift werden von allen Buchhandlungen und von der Verlagsbuchhandlung entgegengenommen. Der Abonnementspreis beträgt pro Band im In- und Ausland Rm. 24.—, bei direkter Zusendung einschließlich Porto im Inland Rm. 24.80, im Ausland Rm. 25.20.

Juni 1926

Inhaltsverzeichnis.

Originalarbeiten.

Anfragen und Manuskriptsendungen sind zu richten an

Professor Dr. K. Schaum, Gießen, Wilhelmstr. 14.

Die Redaktion bittet die Verfasser einschlägiger Werke und Monographien sowie deren Verleger um Zusendung von Rezensionsexemplaren, damit eine schnelle und vollständige Berichterstattung möglich ist.

Für die Aufnahme von Dissertationen gelten besondere Bedingungen, welche vom Verlag bekanntgegeben werden.

Zeitschrift für wissenschaftliche Photographie, Photophysik und Photochemie

XXIV. Band. 1926. Heft 5.

Studien zur Interferometrie.

I. Über das Zeiss-Löwesche Flüssigkeitsinterferometer.

Von

Walther Barth.

Mit 2 Figuren im Text.

Inhalt:

Einleitung.

Das Zeiss-Löwesche Flüssigkeitsinterferometer ist an vielen Stellen in der Literatur[1]) beschrieben; es ist auf vielen Gebieten benutzt worden, so z. B. in der analytischen Chemie[2]), Kolloidchemie[3]), Biologie[4]), Agrikulturchemie[5]), zur Untersuchung von Nahrungs- und

[1]) F. Haber u. F. Löwe, Zeitschr. f. angew. Chem. **23**. 1393. 1910; F. Löwe, Phys. Zeitschr. **11**. 1047. 1910; Zeitschr. f. Instrkde. **30**. 321. 1910; Zeitschr. f. Kolloidchem. **11**. 226. 1912; Chem. Ztg. **45**. 405. 1921; F. Löwe, Technische Fortschrittsber. VI (bei Steinkopff 1925) (mit ausführlichem Literaturverz.). Dieses Buch kam dem Verfasser erst nach Vollendung dieser Arbeit zu Gesicht. Er wurde dadurch auf die Arbeit von R. Gans und M. Bose, Zeitschr. f. Instrkde. **36**. 137. 1916 aufmerksam, die einige Ergebnisse dieser Arbeit enthält. Arndt, Physikal. chem. Technik 1915, S. 739—744.

[2]) Leason H. Adams, Journ. Americ. Soc. **37**. 1181. (C. 1915. II. 517); G. Piazza, Zeitschr. f. phys. Chem. **93**. 191. 1917; E. Cohen und R. Bruins, Zeitschr. f. phys. Chem. **103**. 339 u. 387. 1923; H. Schmeel, Ber. d. Naturforsch. Ges. Freiburg i. B. XXI 1915.

[3]) R. Marc, Chem. Ztg. **36**. 537. 1912; Zeitschr. f. Kolloidchem. **11**. 195. 1912; Zeitschr. phys. Chem. **81**. 644. 1913; R. Marc und K. Sack, Kolloidchem. Beih. **5**. 375. 1914; O. Wolff, Zeitschr. f. Kolloidchem. **32**. 17. 1922.

[4]) P. Hirsch, Naturwiss. **10**. 525. 1922 (Zusammenfassung und Literatur); C 1922, IV, 211; R. Doerr, Zeitschr. f. Kolloidchem. **27**. 277. 1921; C. 1922. I. 156; W. Bachmann, C. 1922. I. 780; O. Germann, C. 1923. II. 299.

[5]) H. Kappen, C. 1914. II. 727.

Genußmitteln[1]), ferner in der Physik.[2]) Sein Vorläufer ist das Gasinterferometer von Haber und Löwe.[3])

Ebenso findet man vielerorts Angaben über die allgemeine Arbeitsweise mit diesem Apparat.[4]) Die Erfahrungen, die über dessen Handhabung gemacht worden sind, scheinen jedoch stets individueller Natur gewesen zu sein — wenigstens waren die Schwierigkeiten, die es im Verlauf dieser Arbeit zu überwinden galt, andere als in der Literatur beschrieben, während wiederum in der Literatur angegebene Hemmnisse in der Arbeitsweise hier nicht auftraten — daher wird auf die Mitteilung der im hiesigen Institut gemachten Erfahrungen in der Behandlung des Apparates verzichtet.

Der vorliegende erste Teil der Arbeit handelt von der Technik des Einstellens; in einem zweiten Abschnitt wird die allgemeine Eichung des Apparates beschrieben werden; der zweite Teil wird die spezielle Anwendung des Interferometers auf die Untersuchung sehr verdünnter wäßriger Lösungen behandeln.

1. Das Einstellen.[5])

Mit den beiden genannten Interferometern mißt man Unterschiede von Brechungsexponenten zweier Medien (Gase oder Flüssigkeiten). Zwei kohärente Lichtstrahlenbündel durchsetzen die beiden Medien, die sich in Glaskammern mit Parallelfenstern befinden. Die Verschiebung der Interferenzstreifen der beiden Lichtbündel ist ein Maß für die Differenz der Brechungsexponenten des Inhalts der Kammern. Die Methode ist daher eine Differenzenmethode. Um die Verschiebung der Interferenzstreifen zu messen, kann man beim Gasinterferometer das Prinzip des Vorüberwanderns der Streifen[6]) anwenden, da sich ein Gas kontinuierlich durch ein anderes ersetzen läßt.

Nicht so beim Flüssigkeitsinterferometer; hier wird die Verschiebung der Interferenzstreifen kompensiert durch Drehen einer in

---

[1]) R. Marc, a. a. O.; R. Marc und K. Sack, a. a. O; L. Adler und H. Lüers, C. 1916. I. 1276; O. Wolff, a. a. O.

[2]) L. van Doren, H. R. Parker und P. Lotz, C. 1922. II. 83; F. Himstedt und J. Wertheimer, Ann. d. Phys. 67. 395. 1922; J. Eisele, Ann. d. Phys. 76. 396. 1925.

[3]) G. Werner, Zeitschr. f. angew. Chem. 38. 911. 1925 und F. Löwe, Techn. Fortschrittsber. (bei Steinkopff, Dresden 1925) (daselbst ausführliche Literaturangaben).

[4]) E. Cohen und R. Bruins, a. a. O.; H. Schmeel, a. a. O.; P. Hirsch, a. a. O.; K. Langenstraß, Fermentforschung III, 1—43 1920.

[5]) Vgl. dazu die zitierten Arbeiten von Hirsch, Marc und Schmeel, ferner R. Gans u. M. Bose, Zeitschr. f. Instrkde 36. 137. 1916.

[6]) Vgl. die Literatur zum Gasinterferometer bei O. Werner a. a. O., besonders die Arbeiten von Berl.

dem Strahlengang des einen Büschels befindlichen Glasplatte mittels einer mit willkürlicher Skala versehenen Schraube, wodurch der optische Lichtweg in der Glasplatte (Kompensatorplatte) geändert wird. Um stets auf das richtige Minimum einzustellen, muß zur Beleuchtung weißes Licht angewandt werden, dessen Interferenzstreifen sich durch verschieden gefärbte und verschieden stark gefärbte Ränder der Minima voneinander unterscheiden lassen. Interferenzstreifen von monochromatischem Licht, das bei Aufstellung der allgemeinen Eichkurve benutzt wurde[1]), unterscheiden sich in nichts vonaneinder und bilden sich in unbegrenzter Anzahl nebeneinander; Interferenzstreifen von weißem Licht sind untereinander verschieden und entstehen nur in beschränkter Anzahl.

Bei den am Flüssigkeitsinterferometer auftretenden Interferenzstreifen liegen die Dinge folgendermaßen:

Nach dem Einschalten des Interferometerlämpchens sieht man im Okular zwei übereinander liegende farbige Lichtbänder, bestehend aus verschiedenfarbigen Interferenzstreifen. Das untere Band ist praktisch stets dasselbe, einerlei ob man Luft oder eine beliebige Flüssigkeit als Badmedium benutzt, und dient gewissermaßen als Einstellmarke. Das obere Interferenzbild, in dessen einem Strahlengang die Kompensatorplatte eingeschaltet ist, läßt sich mit der Einstellschraube verändern, so daß durch Drehen der Schraube die Streifen über das Gesichtsfeld hinwandern.

Für das Einstellen kommen nur solche Stellungen der Mikrometerschraube in Frage, bei denen die mittleren Minima der beiden Streifen, je zwei oben und unten, genau übereinander stehen.

Läßt man durch Drehen der Einstellschraube die Streifen des oberen Lichtbandes am Gesichtsfeld vorbeiwandern, so zählt man ungefähr 8—10 Minima.[2]) Ihr Aussehen ändert sich während des Vorüberwanderns. Nur in der Mitte des Gesichtsfeldes, über dem schwarzen Minimum des unteren Bandes, sind sie gut zu erkennen, so daß nur in dieser Stellung ihre Randfarbe in Betracht kommt.[3])

Bringt man die Minima des oberen Streifens nach und nach senkrecht über das eine (etwa das linke) schwarze Minimum des unteren Streifens, so erkennt man, daß zwei, nämlich die beiden

[1]) Vgl. den 2. Abschnitt.

[2]) Die Zahl der Minima ist für verschiedene Stellen der Skala verschieden und wächst mit zunehmenden Skalenteilen bis auf 20 an.

[3]) Man erkennt die Randfarben der Minima am leichtesten bei horizontaler Kopfhaltung, wenn Augenlinie und Interferenzstreifen in einer Ebene, d. h. beide Augen senkrecht übereinander liegen.

mittelsten Minima der Reihe, am wenigsten gefärbte Ränder haben. Die Ränder der Minima rechts von diesen beiden sind links rot rechts blau, die auf der entgegengesetzten Seite haben links blaue und rechts rote Ränder. Man hat also folgendes Schema:

Schema I.

links	Minima Mitte	links
Rand links blau rechts rot	wenig gefärbt	Rand links rot rechts blau

Bewegt man das Auge vor dem Okular seitlich hin und her, so daß man einmal die Randfarben an der linken Seite, dann an der rechten Seite des Okulars beobachtet, so werden diese teils intensiver, teils schwächer[1]). Die Verhältnisse zeigt folgendes Schema:

Schema II.

	Minima links	rechts
linke Seite des Okulars:	Farbe intensiver	schwächer
rechte Seite des Okulars:	schwächer	intensiver.

Bewegt man also das Auge vor dem Okular nach den mittleren Minima hin, so werden die Randfarben der äußeren Minima schwächer; bewegt man das Auge von den mittleren Minima weg, so werden die Randfarben intensiver. Für die beiden mittleren Minima sind die Randfarben meist wie folgt:

Schema IIIa.

	Minimum links	rechts
linke Seite des Okulars;	*b r*	*f f*
rechte Seite des Okulars:	*f f*	*r b*

wofür man in leicht verständlicher Weise schreiben kann:

Schema III.

Minimum links	rechts
|*br ff*|	|*ff rb*|.

Hier bedeutet *b* = blau; *r* = rot; *f* = nahezu farblos; *br*: linker Rand blau, rechter Rand rot usw. Das Zeichen |· ·| deutet die Seiten des Okulars an, von denen aus beobachtet wird.

Man findet also stets (bzw. fast immer, wie aus den Ausführungen weiter unten hervorgeht) zwei Minima, die bei geeigneter Augenhaltung farblos bzw. nahezu farblos erscheinen. Von diesen Minima wurde hier stets das linke gewählt, am zweckmäßigsten ist es — auch aus dem weiter unten ersichtlichen Grunde — stets die

[1]) Infolge der Chromasie der Okularlupe. Vgl. dagegen Schmeel, a. a. O., S. 27, der stets ein Intensiverwerden beobachtet haben will.

beiden mittleren Minima und noch deren Nachbarn, mindestens aber im ganzen drei nebeneinander liegende Minima zur Einstellung benutzen, was freilich bei gewissen Versuchen[1]) unmöglich ist.

Man hat also folgende Regel für die Auswahl des richtigen Minimums bzw. der richtigen Minima: man läßt durch Drehen der Einstellschraube die Minima am Gesichtsfeld vorbeiwandern, bis man einen Umschlag in den Randfarben bzw. deren Verschwinden erkennt; das so erhaltene Minimum ist eines der beiden mittleren, das zweite ist das diesem benachbarte farblosere Minimum.

Bei längerer Übung ist es ein leichtes, nach dieser Regel die Minima voneinander zu unterscheiden und einander entsprechende Minima verschiedener Einstellungen als solche zu erkennen.

Auf diese Weise wäre eine stets eindeutige Festlegung der Einstellminima möglich, wenn die Randfarben desselben Minimums stets dieselben wären. Das ist nicht der Fall, wie zuerst von Marc[2]) berichtet wurde.

Am besten wird diese Erscheinung verständlich an Hand einer schematischen Darstellung:

Angenommen, es wird der Brechungsindex des Mediums in der linken Kammer langsam vergrößert, etwa durch Zusatz einer Salzlösung zu Wasser als Kammerinhalt; diese Änderung wird messend verfolgt. Es werden stets die Einstellungen mit den beiden mittleren und den diesen benachbarten, im ganzen also mit 4 Minima, benutzt. Man erhält dann für die Randfarben der Minima folgendes Bild:

Schema IV:

Konzentration	Skalenteil	Randfarben			
C_1	~ 100	|*br br*|	|*br ff*|	|*ff rb*|	|*rb rb*|
$C_2 = C_1 + \Delta C_1$	~ 200	|*br br*|	|*br fb*|	|*fb rb*|	|*rb rb*|
$C_3 = C_2 + \Delta C_2$	~ 300	|*br br*|	|*fr fb*|	|*bf rb*|	|*rb rb*|
$C_4 = C_3 + \Delta C_3$	~ 400	|*br bf*|	|*bf rb*|	|*rb rb*|	|*rb rb*|
$C_5 = C_4 + \Delta C_4$	~ 500	|*br ff*|	|*ff rb*|	|*rb rb*|	|*rb rb*|

Bei Skalenteil 500 ist also das nächste Minimum links an die Stelle des Minimums bei Skalenteil 100 getreten. Wäre ohne Zwischenmessung bei 100 und 500 abgelesen worden, so hätte man einen Fehler gemacht gleich dem Abstand zweier Minima, das sind

[1]) Vgl. den III. Teil.

[2]) Chem. Ztg. **36**. 538. 1912. Vgl. auch die oben zitierte Arbeit von R. Gans und M. Bose.

etwa 20 Skalenteile, der Fehler bei einmaligem Überspringen beträgt also 5 %.

Fährt man mit der Messung fort, so verschiebt sich das ursprüngliche mittlere Minimum immer weiter nach links, es wird zum Einstellen immer ungeeigneter und verschwindet schließlich ganz.

Die Fig. 1 veranschaulicht diese Veränderung der Minima für verdünnte Jodkaliumlösung. Das linke mittlere Minimum ist durch

0,015
0,01
0,005
Konzentration in Mol/Liter
Wahre Skala (unkorrigiert)
300 500 1000 1500

Fig. 1.

stärkere Zeichnung kenntlich gemacht. Diese Änderung der Randfarben trat am sinnfälligsten in Erscheinung bei der Beobachtung der chemischen Reaktionen[1]), wobei die Minima sozusagen unter den Augen des Beobachters ihr Aussehen änderten.

Das Intervall, innerhalb dessen sich die Ränder der Minima derart ändern, daß jedes Minimum an Stelle seines Nachbars getreten ist, bezeichnet man nach Marc[2]) als Periodenlänge.

[1]) Vgl. Anm. 1. Seite 149.

[2]) a. a. O.

Diese Periodenlänge ist für verschiedene Substanzen verschieden und nimmt außerdem mit wachsenden Skalenwerten zu.[1])

Als Beispiel mögen folgende Zahlen dienen. Vergleichsflüssigkeit war stets destilliertes Wasser. Verdünnte Lösung von Kaliumchlorid:

Intervall	Zahl der Perioden	Durchschnittl. Periodenlänge
610—3270	8	330
610—1760	4	290
1760—3270	4	380

Für andere Lösungen entsprechend:

	Mittel	um 1000	um 2500
KNO_3	270	240	310
KJ	150	130	160
Harnstoff	300	280	330

Eine genaue Angabe, wann im einzelnen Fall zum nächstfolgenden Minimum überzugehen ist, läßt sich nicht machen, da die Farbenunterschiede desselben Minimums beispielsweise für ein Intervall von $\pm \frac{\pi}{4}$ zu fein sind, um sinnfällig in Erscheinung zu treten. Deshalb läßt sich auch die Periodenlänge nicht genau angeben.

Der Grund, weshalb die Minima ihre Randfarben bei Änderung des einen Kammermediums ändern, ist die verschiedene Dispersion der Vergleichsflüssigkeiten, der Kompensatorplatte und der untersuchten Flüssigkeit.[2])

Im nächsten Abschnitt wird gezeigt werden, daß sich der Brechungsindex mit dem Skalenteil nicht linear ändert, eine Eichkurve also niemals eine Gerade sein kann. In der Literatur sind bisweilen jedoch geradlinige Eichkurven angeführt[3]), eine Tatsache, die nur durch Verwechslung der Minima aus den oben angeführten Gründen erklärt werden kann.

Die Anwendung des Interferometers zu statischen Messungen über größere Intervalle von Skalenteilen hin stößt also auf Schwierigkeiten, wenn man die Empfindlichkeit des Interferometers voll ausnutzen will. Jedenfalls wird eine genaue Messung nicht ohne

---

[1]) Wahrscheinlich ändert sich die Periodenlänge π nach derselben Funktion mit den Skalenteilen x, wie die Weite y (2. Abschnitt), so daß die Beziehung besteht

$$\pi = K' \cdot y',$$

wo K' eine Konstante ist.

[2]) R. Gans und M. Bose, a. a. O.

[3]) Langenstraß, a. a. O., Schmeel, a. a. O.

Zwischenablesungen gemacht werden können, eine Forderung, die jedoch bei den im II. Teil beschriebenen Anwendungen von vornherein erfüllt ist.

2. Die Eichkurve.

Eine weitere Schwierigkeit bei dem Gebrauch des Interferometers bot die Aufstellung der Eichkurve und damit das Erkennen des Zusammenhangs zwischen Brechungsindex und Skalenteil. Bisher wurden — wenigstens für das Flüssigkeitsinterferometer — stets spezielle Eichkurven aufgestellt[1]) die zum Teil über größere Intervalle der Skala die Beziehung benutzten

$$dn = k \cdot dx\,, \tag{1}$$

wo dn die Änderung des Brechungsindex, K eine Konstante, dx die Änderung der Skalenteile bedeutet. Es wurde also die Änderung des Brechungsindex proportional der Änderung der Skala gesetzt.

Daß das zunächst überhaupt nicht zu erwarten ist, geht schon aus dem Mechanismus der Einstellvorrichtung hervor. Man erhält nämlich für den Zusammenhang zwischen Brechungsindex n und Skalenteil x eine komplizierte Funktion von der Form[2]):

$$n - n_0 = C\frac{\sqrt{a^2 + x^2}}{x + b}\,; \tag{2}$$

hier bedeuten n und n_0 die Brechungsindices der beiden Kammermedien, C, a und b sind Konstanten.

Es fragt sich, ob man nicht angenähert über ein größeres Intervall hin die Beziehung (1) gelten lassen kann. Bei dem hiesigen Instrument war das größte Intervall, innerhalb dessen die Gleichung (1) benutzt werden konnte, 400 Skalenteile.

Es gelingt nun, eine allgemein gültige Eichkurve aufzustellen[3]) auf Grund folgender Tatsache: Die Änderung in der Einstellung um den Abstand zweier benachbarter Minima bedeutet stets die Änderung des optischen Lichtwegs in dem Strahlengang des einen Lichtbündels um die Wellenlänge des benutzten Lichtes.

Dieser Streifenabstand, kurz als „Weite" y[4]) bezeichnet, ist an verschiedenen Stellen der Skala verschieden, denn wäre er stets gleich, so gälte offenbar die Beziehung (1), was nicht der Fall ist.

[1]) Vgl. die Arbeiten von Schmeel, Langenstraß, Marc; Gans und Bose leiteten auf andere Art als hier beschrieben eine Eichkurve ab.

[2]) Vgl. Langenstraß, a. a. O., S. 12, die Bemerkung von Löwe.

[3]) Vgl. Berl und Andreß, Zeitschr. f. angew. Chemie **34.** 370. 1921.

[4]) Bei Langenstraß, a. a. O., „Wert eines Streifenpaares".

Man hat also zunächst einen funktionalen Zusammenhang zwischen Weite y und Skalenteil x:

$$y = f(x), \tag{3}$$

wo $f(x)$ eine Funktion unbekannter analytischer Form ist, deren Verlauf jedoch durch Versuche ermittelt werden kann.

Mißt man nun nicht in willkürlichen Einheiten der Skala, sondern in den Weiten y als Einheit, die dann an jeder Stelle der Skala einen anderen Wert hat, so erhält man an Stelle von Gleichung (1) jetzt die für sämtliche Werte von x streng gültige Beziehung

$$dn = K \cdot \frac{dx}{y}; \tag{4}$$

durch Integration

$$\int_{n_0}^{n} dn = K \int_{x_0}^{x} \frac{dx}{y}$$

erhält man:

$$n - n_0 = K \int_{x_0}^{x} \frac{dx}{y}. \tag{5}$$

In dieser Gleichung bedeutet:

n den Brechungsindex des zu untersuchenden Mediums;
n_0 den Brechungsindex des Vergleichmediums;
x_0 den Skalenwert der Nullstellung (liegt am hiesigen Instrument bei 300).

Für die Konstante K läßt sich noch folgende Festsetzung machen: bezeichnet y_0 die Weite für $x = x_0$, d. h. für die Nullstellung, so kann man setzen

$$K = k \cdot y_0$$

und für (5)

$$\frac{n - n_0}{k} = y_0 \cdot \int_{x_0}^{x} \frac{dx}{y}. \tag{6}$$

Man mißt dann nicht in Einheiten der Weite, sondern benutzt als Maßeinheit jeweils den Quotienten $\frac{y}{y_0}$, wählt also den Skalenteil der Nullstellung zur Einheit.

Die Funktion (3) der Weite ist offenbar für verschiedene Wellenlängen verschieden. Daß trotzdem das Integral (6) für verschiedene Wellenlängen stets denselben Wert liefert, ergibt sich aus folgendem: es besteht die Gleichung

$$\lambda : \lambda' = y : y',$$

worin y die zur Wellenlänge λ, y' die zur Wellenlänge λ' gehörige Weite für dasselbe x bedeutet. Daraus folgt sofort:

$$\lambda : \lambda' = y_0 : y_0'$$

und daher

$$\frac{y_0}{y} = \frac{y_0'}{y'},$$

woraus unmittelbar die Unabhängigkeit des Integrals in (6) von der Wellenlänge folgt.

Die genaue Bestimmung der Abhängigkeit der Weite y von der Skala x, d. h. des Verlaufs der Funktion $x = f(x)$, stieß anfänglich auf Schwierigkeiten. Die Weite schwankt nämlich zwischen 18 und 28 Skalenteilen, die größte Genauigkeit in der Einstellung beträgt aber $\pm 0,5$ Skalenteile; da die Weite stets als Differenz zweier Ablesungen ermittelt wird, ist der Fehler bei ihrer Bestimmung gleich ± 1 Skalenteil oder relativ 4%.

Um diesen Fehler zu verkleinern, mußte an Stelle von weißem Licht monochromatisches Licht verwendet werden, und zwar aus zwei Gründen: erstens setzen die bei weißem Licht auftretenden Ränder die Genauigkeit der Einstellung herab, besonders wenn zwei Minima des oberen und unteren Interferenzbildes mit verschiedenen Randfarben aufeinander eingestellt werden:

$$\text{Symbol} \frac{|rb \quad rb|}{|br \quad br|},$$

was nicht zu vermeiden ist, da das Minimum des unteren Interferenzbildes stets dieselben, die oberen Minima aber verschiedene Randfarben haben. — Daraus erklärt sich auch, daß mit dem rechten und linken Auge ganz verschiedene Einstellungen erhalten wurden, die oft um mehr als 1 Skalenteil differierten (verschiedene Farbenempfindlichkeit der Augen). — Bei monochromatischem Licht (es genügt, daß das Licht nahezu monochromatisch ist) ist eine genauere Einstellung auf die fast schwarzen Ränder der Minima möglich, außerdem kann man, da hier eine unbegrenzte Anzahl genau gleicher absolut schwarzer Minima auftreten, statt y immer die Größe $3y$ oder $4y$ messen, d. h. den Abstand entfernterer Minima messen. Dadurch wird der unvermeidliche Beobachtungsfehler, der offenbar in gleicher Größe an jeder Beobachtung, ob y oder $n \cdot y$, haftet, auf den n-ten, hier also 3. oder 4. Teil heruntergedrückt. Eine derartige Ermittlung des Wertes y ist natürlich nur gestattet, solange im Intervall $n \cdot y$ der Gitterwert als lineare Funktion vom Skalenwert x angesehen werden kann; das ist für ein Intervall von mehr als 100 Skalenteilen der Fall, also sicher für $3y$ bis $5y$, wie das Versuchsresultat gezeigt hat, zulässig.

Als nahezu monochromatisches Licht diente einmal das Licht der Quecksilberpunktlampe von Heräus, dann das Licht des elek-

trischen Bogens, dessen Anode ausgebohrt und mit Soda und etwas Wasserglas gefüllt war.[1]) Das Licht wurde durch einen kleinen Spiegel, der an Stelle des Glühlämpchens eingesetzt war, in das Interferometer gebracht. Die Interferenzstreifen waren dann mindestens ebenso genau zu sehen, wie bei Glühlämpchenbeleuchtung. Das Interferometer wurde vor der Hitze der Quecksilberlampe und des Lichtbogens durch eine Asbestscheibe geschützt, in die ein kleines Fenster geschnitten war, das durch eine Glasplatte geschützt wurde. Die äußere Lichtquelle mußte ganz dicht, bis auf 1 bis 2 cm, an das Fenster des Interferometers gebracht werden. Die Ergebnisse einer Messungsreihe und deren Berechnung sind in Tabelle 1 verzeichnet. Es wurden für Na-Licht Messungen für verschiedene Kammermedien — destilliertes Wasser, Kochsalzlösung, ohne Kammer — ausgeführt, die stets dasselbe Resultat zeigten. Die ge-

Tabelle 1.

Berechnung der absoluten Eichkurve.

Erläuterungen:

x = Skalenwert.
y' = unkorrigierte Weite, durch den Versuch ermittelt.
y'' = graphisch korrigierte Weite.
y = endgültige Weite, graphisch und numerisch korrigiert.
F_{Hg} = Korrektion aus Hg-Licht.
F = Korrektion, dem experimentell ermittelten Skalenteil x abzuziehen.

Hg-Licht

x	y'	x	y''	$\Delta y''$	Δy	y	$y - y''$
80	18,7	0	18,56			18,56	0
300	18,9	200	18,80	24	24	18,80	0
375	19,1	400	19,02	22	26	19,06	+ 0,04
540	19,2	600	19,35	23	29	19,35	0
740	19,6	800	19,65	30	31	19,66	+ 0,01
910	19,7	1000	20,01	36	33	19,99	− 0,02
1100	20,3	1200	20,33	32	35	20,34	+ 0,01
1320	20,6	1400	20,72	39	37	20,71	− 0,01
1550	20,9	1600	21,11	39	39	21,10	− 0,01
1740	21,4	1800	21,53	42	42	21,52	− 0,01
1900	21,7	2000	21,98	45	43	21,95	− 0,03
2100	22,1	2200	22,41	43	45	22,40	− 0,01
2300	22,8	2400	22,89	48	48	22,88	− 0,01
2500	23,1	2600	23,37	48	50	23,38	+ 0,01
2700	23,7	2800	23,90	53	51	23,89	− 0,01
2880	24,1	3000	24,44	54	53	24,42	− 0,02
3100	24,8	3200	24,97	53	55	24,97	0
3280	25,1	3400	25,51	54	56	25,53	+ 0,02
3450	25,5	3600	26,10	59	58	26,11	− 0,01
							$\sum = - 0,05$

[1]) Himstedt, a. a. O.

Tabelle I (Fortsetzung).

Berechnung der absoluten Eichkurve.

Hg-Licht | Na-Licht

x	$\Delta\sigma = y_0 \int_{x-50}^{x+50} \frac{dx}{y}$	$\frac{\Delta\sigma}{2}$	$\sigma = 300 + y_0 \int_{300}^{x} \frac{dx}{y}$	F_{Hg}	F_{Na}	$100\,x$	F	ΔF
0	(2 × 51,0)	51,0	−3,2	−3	−3	0	−3	2
100	101,3	50,7	98,5	−1	−1	1	−1	1
200	100,7	50,4	199,6	0	0	2	0	0
300	100,0	50,0	300,0	0	0	3	0	0
400	99,3	49,7	399,7	0	0	4	0	0
500	98,6	49,3	498,7	1	1	5	1	2
600	97,8	48,9	596,9	3	3	6	3	3
700	97,0	48,5	694,3	6	6	7	6	3
800	96,3	48,1	790,9	9	9	8	9	4
900	95,5	47,8	886,8	13	13	9	13	5
1000	94,7	47,4	982,0	18	18	10	18	6
100	93,9	47,0	1076,4	24	24	11	24	7
200	93,1	46,5	1169,9	30	31	12	31	8
300	92,2	46,1	1262,5	38	39	13	39	8
400	91,4	45,7	1354,3	46	47	14	47	9
500	90,6	45,3	1445,3	55	57	15	56	10
600	89,7	44,8	1535,4	65	67	16	66	11
700	88,8	44,4	1624,6	75	78	17	77	12
800	88,0	44,0	1713,0	87	90	18	89	13
900	87,1	43,6	1800,6	99	103	19	101	14
2000	86,2	43,1	1887,3	113	116	20	115	14
100	85,4	42,7	1973,1	127	131	21	129	15
200	84,5	42,2	2058,0	142	146	22	144	16
300	83,6	41,8	2142,0	158	162	23	160	17
400	82,7	41,4	2225,2	175	179	24	177	17
500	81,8	40,9	2307,5	193	196	25	194	19
600	81,0	40,5	2388,9	211	215	26	213	20
700	80,1	40,0	2469,4	231	235	27	233	20
800	79,2	39,6	2549,0	251	255	28	253	21
900	78,4	39,2	2627,8	272	276	29	274	22
3000	77,5	38,8	2705,8	294	297	30	296	23
100	76,7	38,4	2782,9	317	320	31	319	24
200	75,8	37,9	2859,1	341	343	32	343	24
300	75,0	37,5	2934,5	366	368	33	367	25
400	74,1	37,0	3009,1	391	392	34	392	26
500	73,3	36,6	3082,9	417	418	35	418	27
3600	(2 × 36,3)	36,3	3155,9	444	445	36	445	

naueste Meßreihe ist die in Tabelle I angeführte, die mit Hg-Licht ausgeführt wurde.

Zur genauen Berechnung der Funktion (6) wurde folgender Weg eingeschlagen: die durch den Versuch ermittelten Werte y' wurden graphisch korrigiert, indem mit der freien Hand eine möglichst eng an die gefundenen Werte sich anschließende Kurve gezeichnet wurde; die so erhaltenen Werte sind in der Tabelle mit y'' bezeichnet. Die Differenzen $\Delta y''$ erster Ordnung der y'' wurden,

da die Kurve y'' im Sinne wachsender Abszissen einen immer steileren Verlauf nimmt, entsprechend ausgeglichen zu den Werten Δy und mit diesen Differenzenwerten die nun wahrscheinlichsten Werte y ermittelt. Die so erhaltenen Werte ergeben die Kurve Fig. 2, während die experimentell gefundenen Weiten durch o o dargestellt sind.

Die numerische Berechnung des Integrals (6) erfolgte, wie aus Tabelle 1 ersichtlich ist, durch ein Treppenintegral nach der Formel

Fig. 2.

$$y_0 \int\limits_{300}^{100\,x} \frac{dx}{x} = y_0 \left(\frac{1}{2 \cdot y_{300}} + \frac{1}{y_{400}} + \frac{1}{y_{500}} + \ldots + \frac{1}{2 \cdot y_{x \cdot 100}} \right) \quad \text{für } x > 3$$

bzw.

$$y_0 \int\limits_{300}^{100\,x} \frac{dx}{y} = y_0 \left(\frac{1}{2 \cdot y_{300}} + \frac{1}{y_{200}} + \ldots + \frac{1}{2 \cdot y_{x \cdot 100}} \right) \quad \text{für } 0 < x < 3 \,.$$

Damit ist die Funktion

$$\frac{n - n_0}{k} = y_0 \int\limits_{x_0}^{x} \frac{dx}{y} \tag{6}$$

bestimmt. Setzt man nun

$$\sigma = y_0 \int\limits_{x_0}^{x} \frac{dx}{y}, \tag{7}$$

so stellt σ offenbar einen reduzierten Skalenwert dar, der die ursprüngliche Gleichung (1)

$$dn = k \cdot d\sigma \tag{8}$$

erfüllt. Die Größe

$$F = x - \sigma$$

ist dann die Korrektion, die von dem abgelesenen Skalenwert x abgezogen werden muß, um zum reduzierten Skalenwert σ zu gelangen. Diese Größe F ist in ihrer Abhängigkeit von x am Schluß von Tabelle 1 angegeben, als Mittelwert aus den Werten F_{Hg} und F_{Na}, deren Übereinstimmung im Vergleich zu der Unsicherheit, mit der die ursprünglich erhaltenen Gitterwerte behaftet waren, ganz vorzüglich ist.

Die Konstante k aus Gleichung (8), die für jedes Interferometer einen anderen Wert hat, jedoch stets von derselben Größenordnung ist, wurde bestimmt für das hiesige Instrument zu

$$k_4 = (3{,}80 \pm 0{,}03)\,10^{-7} \text{ für die 4-cm-Kammer,}$$

mithin

$$k_1 = (1{,}52 \pm 0{,}02)\,10^{-6} \text{ für die 1-cm-Kammer.}$$

Sie hat keine besondere Bedeutung, da es unmöglich ist, den Brechungsindex absolut auf sieben oder gar acht Dezimalen anzugeben.

II. Die Untersuchung sehr verdünnter Lösungen.

Von

Walther Barth.

Mit 2 Figuren im Text.

Da durch die allgemein gültige Eichkurve der Zusammenhang zwischen der Skala des Interferometers und der Änderung des Brechungsindex exakt festgelegt ist, vermag man nun, von Lösungen bekannten Gehaltes ausgehend, den Zusammenhang zwischen Konzentration und Brechungsindex sehr verdünnter Lösungen zu untersuchen.

Die letzten Arbeiten über dieses Thema stammen von Heydweiller[1], Rüttig und Keller[2] und Dieterici[3]. In allen diesen Arbeiten wird zur Bestimmung des Brechungsindex das Eintauchrefraktometer benutzt. Die Messungen erstrecken sich von etwa 0,1 normalen Lösungen an aufwärts bis zu höheren Konzentrationen.

Die hier beschriebene Anwendung des Interferometers gestattet, Lösungen kleinerer Konzentrationen zu untersuchen und zwar bis zu Konzentrationen von 0,001 Mol/Liter mit großer Genauigkeit.

---

[1]) Zeitschr. f. Phys. **26**. 526. 1925.

[2]) Zeitschr. f. Elektrochemie **31**. 390. 1925.

[3]) Ann. d. Phys. **70**. 558. 1923.

Die Empfindlichkeit des Interferometers ist mindestens 100mal so groß als die des Eintauchrefraktometers[1]), die hier beschriebene Untersuchungsmethode fast ebenso bequem wie die mit jenem Instrument.

Es wurde folgendermaßen verfahren: In beiden Kammern befand sich zunächst destilliertes Wasser; die Menge in der einen Kammer war genau bestimmt, z. B. 4,00 ccm, abgemessen mit einer Bürette von 2,00 ccm Gesamtinhalt und $^1/_{100}$ ccm Teilung. Der Fehler für 2,00 ccm betrug höchstens $\pm$ 0,005 ccm, also für 4,00 ccm $\pm$ 0,01 ccm. Zu dieser Wassermenge wurden nach und nach genau abgemessene Volumina einer etwa $^1/_{10}$ normalen Salzlösung gegeben, mit einer Bürette derselben Art abgemessen. Dann ließ sich stets die Konzentration der Kammerflüssigkeit, die stets in Mol/Liter ausgedrückt wurde, berechnen. Die Titrationsfehler bei dem Zusatz der Lösung zum Wasser glichen sich dabei derart aus, daß der Gesamtfehler für eine Bürettenfüllung wieder nicht größer als $\pm$ 0,005 ccm der Salzlösung war.

Genau ebenso wurde verfahren, indem zuerst in die Kammer 4,00 ccm der Salzlösung gegeben wurden und dann durch Wasserzusatz Lösungen verschiedener Konzentration in abnehmender Größe hergestellt wurden. Diese beiden Messungsreihen wurden, die eine im Sinne zunehmender, die andere im Sinne abnehmender Konzentration, soweit fortgesetzt, bis sie sich zum Teil überlagerten. Auf diese Weise konnten größere und systematische Fehler entdeckt werden. Daß sich die beiden Messungsreihen z. B. bei Lösungen von Harnstoff (und ebenso für die anderen untersuchten Substanzen) vollkommen überdecken, geht aus der Fig. 1 hervor; die Punkte der Messungsreihe zunehmender Konzentration sind durch Kreise (o o), die abnehmender Konzentration durch Kreuze (× ×) gekennzeichnet. Gleichzeitig ist dies ein Beweis für die Brauchbarkeit dieser „Titrationsmethode", was bei der großen Empfindlichkeit des Interferometers (gegen Verdunstungserscheinungen, Temperatureinfluß usw.) keineswegs von vornherein zu erwarten war.[2])

[1]) Vgl. Schmeel, l. c.

[2]) Volumänderungen beim Vermischen sehr verdünnter Lösungen mit Wasser spielen fast gar keine Rolle, wie aus den Daten der Landolt-Börnsteinschen Tabellen hervorgeht. Danach hat eine Änderung in der Konzentration von 0,2 Mol/Liter für verdünnte Kaliumchloridlsg. eine Änderung des Volumens von 0,009% zur Folge. Dies bedeutet, auf Skalenteile umgerechnet, da eine 0,1 molare Kaliumchloridlsg. gegen Wasser eine Differenz von 3000 Skalenteilen zeigt, einen Fehler kleiner als 0,6 Skalenteile.

Für die Untersuchung von Lösungen hoher Konzentration kommt das Interferometer deshalb noch nicht in Frage — prinzipiell steht dem bei Anwendung entsprechender Vergleichsflüssigkeiten nichts im Wege —, weil noch nicht die Gültigkeit der allgemeinen Eichkurve hier bewiesen ist. Andere Versuche mit Flüssigkeiten hoher Brechungsexponenten (bis zu $n = 1{,}6$) sprechen sogar dafür, daß für solche Kammermedien andere Eichkurven Gültigkeit haben (da hier anscheinend die Kurve der Weite $y = f(x)$ steiler verläuft und die für niedrige Konzentrationen erhaltene überschneidet). Diese Verhältnisse aufzuklären bleibt späteren Untersuchungen vorbehalten.

Fig. 1

Speziell für die Arbeitsweise bei solchen Versuchen, die aus einer großen Zahl fortlaufender Messungen bestehen, sei noch folgendes bemerkt:

Die benutzten Büretten wurden in hohe Stative eingespannt mittels Klammern, die eine Drehung der Bürette um eine vertikale Achse gestatteten. Zur Titration wurden dann einfach die Büretten über die Kammer geschwenkt, nachdem das Stativ entsprechend dicht am Interferometer aufgestellt war, nach dem Titrieren wurde die Bürette nach außen geschwenkt, die Kammerflüssigkeit stets mit demselben Glasstab aus nicht angreifbarem Glas, der niemals abgewischt wurde, umgerührt und abgelesen. So ließen sich in kurzer Folge, etwa innerhalb einer Stunde, bequem dreißig Messungen ausführen, und die Fehler, die infolge Verdunstung usw. bei längerem Offenhalten der Kammer oft während anderer Versuche auftraten, wurden dadurch derart beschränkt, daß sie nicht ins Gewicht fielen. Zu jeder Einstellung wurden drei bis vier verschiedene Ablesungen

Tabelle I.

Eichkurve für verdünnte wäßrige Harnstofflösung.

4 cm Küvette: rechts: destilliertes Wasser; links: I. (2,00 + 2,00) ccm destilliertes Wasser; Zusatz von wäßriger Harnstofflösung (Konzentration 1/8 Mol/Liter).

1.	2.	3.	4.	5. a)	5. b)	6.	7.
15,6°	0,00	315 296 278	0,000	0	296	0	0,000000
	10	387 367 347	0,00305	0	„	71	27
	20	477 457 438	595	0	316	141	53
	30	546 526 506	872	1	„	209	78
	40	613 593 573	0,0114	3	„	274	0,000104
	50	676 656 636	139	5	„	335	127
	60	754 734 714	163	7	335	392	148
	70	814 794 774	186	9	„	450	171
	80	869 848 828	0,0208	11	„	502	190
15,6°	90	922 902 882	230	13	„	554	209
	1,00	974 953 933	250	16	„	602	228
	20	1093 1072 1051	288	22	355	695	266
	40	1185 1164 1143	0,0324	28	„	781	296
	60	1293 1272 1251	357	37	„	861	333
	80	1374 1353 1332	388	43	374	936	357
	2,00	1450 1429 1408	0,0417	50	„	1005	380
15,8°	20	1541 1520 1499	444	58	394	1068	407
	40	1610 1588 1567	469	65	„	1129	429
	60	1673 1651 1630	493	72	„	1185	452
	80	1734 1712 1690	0,0515	78	„	1240	471
	3,00	1791 1769 1747	536	85	„	1290	490
	20	1867 1846 1824	556	95	413	1338	509
	60	1969 1947 1926	592	108	„	1426	543
	4,00	2060 2037 2015	0,0625	120	„	1504	570
		br br | *bf rb* | *rb rb*					
	4,40	2165 2143 2121	0,0655	135	433	1575	0,000599
	80	2243 2221 2199	682	147	„	1641	623
	5,40	2345 2323 2301	0,0718	164	„	1726	657
15,8°	6,00	2460 2438 2415	750	184	452	1802	684
II. (2,00 + 2,00) ccm wäßrige Harnstofflösung (Konzentration 1/8 Mol/Liter); Zusatz von destilliertem Wasser.							
16,0°	6,00	1691 1669 1647	0,0500	74	394	1201	0,000456
	4,80	1899 1878 1856	568	98	413	1367	521
	4,00	2057 2035 2013	0,0625	120	„	1502	570
		br br | *bf fb* | *rb rb*					
	3,60	2171 2149 2126	0,0658	136	433	1580	0,00060
	20	2277 2255 2232	694	153	„	1669	65
	2,80	2396 2373 2351	0,0735	172	„	1768	67
	40	2552 2529 2506	781	200	452	1877	71
	2,00	2707 2684 2660	0,0833	229	„	2003	76
	1,60	2910 2887 2863	893	271	472	2144	81
	40	3013 2989 2965	926	294	„	2223	84
	20	3150 3125 3100	0,0962	325	491	2309	88
	1,00	3270 3245 3220	0,1000	352	„	2402	91
15,8°	0,80	3403 3378 3353	1042	387	„	2500	95
	0,60	3572 3547 3521	1087	431	511	2605	99

gemacht und die Ränder der Minima in der oben (I. Teil) angegebenen Weise notiert.

Als Beispiel für die Berechung einer derartigen Untersuchung ist die Tabelle I[a] angefügt.

Die erste Spalte gibt die Temperatur des Bades und damit der Kammerflüssigkeit an. Die Temperatur ist während eines Versuches möglichst konstant zu halten. Eine Änderung der Temperatur um 0,4° ändert den Wert der Einstellung um weniger als 4 Skalenteile.[1])

Die zweite Spalte gibt die zum ursprünglichen Kammerinhalt zugesetzte Menge der zweiten Flüssigkeit an, unter I die zugesetzte Menge der Harnstofflösung, unter II des Wassers.

Die breite Spalte 3 enthält die Einstellwerte; die einander entsprechenden Werte stehen in schräger Spalte untereinander. Die zur Berechnung verwendeten Zahlen, jeweils die mittelsten, sind umrandet. Außerdem sind für die Konzentration 0,0625 Mol/Liter, die sowohl unter I wie unter II vorkommt, die Randfarben angegeben, so daß sich die hier untereinander gestellten Werte entsprechen:

2060	2037	2015
|*br br*|	|*bf rb*|	|*rb rb*|
2057	2033	2013
|*br br*|	|*bf fb*|	|*rb rb*|

Die Übereinstimmung der beiden Reihen bis auf 3 Skalenteile bedeutet einen prozentualen Fehler von weniger als $^3/_{3000}$ % = 0,1 %. Bei den anderen Versuchen ist die Übereinstimmung zum Teil etwas schlechter, der größte Fehler ist aber stets kleiner als 10 Skalenteile; der dem entsprechende prozentuale Fehler von $^1/_3$ % wurde dann als Maximalfehler festgesetzt. Darin sind die sämtlichen Fehlerquellen (Temperaturänderung, Titrationsfehler, Verdunstungsfehler) enthalten.

In der vierten Spalte ist die Konzentration in Mol/Liter angegeben, berechnet aus der Spalte 2.

In der fünften Spalte sind die aus der allgemeinen Eichkurve abgeleiteten Korrektionswerte unter *a* verzeichnet, berechnet nach Tabelle I für die umrandeten Ablesungen der Spalte 3.

Spalte 5*b* enthält die Summe der Korrektionen für den Wechsel der Minima ($n \cdot 19{,}5$, wo n die Anzahl der Wechsel, 19,5 den Gitterwert für die Nullstellung 300 ist) und der Korrektion, die alle Werte auf den Anfangswert Null bezieht, so daß diese Spalte den Ausdruck

[1]) Vgl. dazu Langenstraß, a. a. O., Seite 14.

$(296 + n \cdot 19{,}5)$ angibt. Sämtliche Korrektionen der beiden Spalten $5a$ und $5b$ sind von den abgelesenen Werten abzuziehen.

Spalte 6 enthält die endgültigen Werte der Skalenteile σ, für die die Beziehung

$$dn = k \cdot d\sigma$$

Gültigkeit hat.

Tabelle II.

Eichkurven für Kaliumchlorid und -nitrat; für Quecksilberzyanid.

KCl		$MgSO_4$		$Hg(CN)_2$	
Mol/Liter	σ	Mol/Liter	σ	Mol/Liter	σ
0,00000	0	0,00000	0	0,00000	0
244	71	122	73	0,00122	55
476	137	238	138	349	165
588	168	349	199	505	262
698	201	402	230	745	351
805	230	455	258	0,0100	468
909	259	555	313	116	541
0,0130	373	652	366	130	608
167	477	835	465	143	668
200	571	0,0100	553	155	730
231	656	116	637	167	783
259	739	130	716	183	857
286	815	143	788	197	927
310	884	155	851	0,0200	944
333	948	167	917	215	1006
345	978	188	1029	217	1006
370	1046	0,0200	1094	227	1072
400	1125	206	1126	230	1080
435	1220	217	1187	238	1125
455	1273	222	1214	244	1140
476	1336	227	1239	0,0250	1177
0,0500	1405	237	1292	250	1180
526	1477	250	1361	262	1232
556	1560	262	1424	263	1242
588	1651	263	1432	278	1307
616	1727	273	1482	278	1312
645	1810	278	1511	287	1352
667	1870	283	1535	294	1392
702	1967	294	1597	0,0300	1432
727	2038	0,0300	1626	312	1458
755	2115	312	1693	334	1573
800	2242	315	1705	357	1686
825	2311	328	1772	370	1749
860	2409	333	1804	385	1818
899	2522	345	1866	0,0400	1890
931	2604	357	1931	417	1967
0,0952	2666	370	2001	435	2052
		385	2075	445	2096
		417	2155	465	2194
		435	2333	476	2244
		455	2436	488	2300
		476	2548	0,0500	2358
		488	2639		
		500	2669		

Spalte 7 enthält schließlich die Größe

$$\Delta n = 3{,}80 \cdot 10^{-7} \sigma\text{[1]},$$

d. h. die Differenz der Brechungsindizes von Harnstofflösung und Wasser.

In der Tabelle II sind die den Spalten 4 und 6 von Tabelle I entsprechenden Werte für Kaliumchlorid-, Magnesiumsulfat- und Merkurizyanidlösung angegeben.

Trägt man die so erhaltenen Werte für die verschiedenen Salze graphisch auf, so stellen sich die Eichkurven für Harnstoff und Merkurizyanid als gerade Linien dar; dies spricht wieder für die Richtigkeit der Korrektionswerte *F*, die im 2. Abschnitt des I. Teiles erhalten wurden.

Fig. 2.

Dagegen folgt aus der graphischen Darstellung der Eichkurven für Kaliumchlorid und mehr noch für Magnesiumsulfat, daß diese in der Nähe des Nullpunktes gekrümmt sind und zwar konkav nach der Achse der Konzentrationen *c*.

Dieser Unterschied im Verhalten wurde auch rechnerisch bestätigt.

Nach der graphischen Darstellung liegen die Verhältnisse, übertrieben gezeichnet, wie in Fig. 2. Die Eichkurve wird dargestellt durch den Kurvenzug *OWG*; vom Nullpunkt *O* an beginnend ist sie gekrümmt bis zum Punkte *W*; von hier ab läuft sie in eine Gerade aus.

[1]) Vgl. diese Zeitschrift 1926, S. 158.

Es wird die Gerade gesucht, die sich nach der Methode der kleinsten Quadrate ergibt für alle Wertepaare (c, σ), die nicht „dicht“ bei dem Nullpunkt O liegen, also für alle $c > \overline{AO}$, $\sigma > \overline{OB}$, wo $\overline{OA}$ und $\overline{OB}$ die Koordinaten des Punktes W sind.

Die Gleichung der gesuchten Geraden CDG sei

$$ax + b - y = 0.$$

Sind (x_0, y_0) je zwei zusammengehörige, experimentell bestimmte Werte, die mit gewissen Fehlern behaftet sind, so wird

$$a x_0 + b - y_0 = v,$$

wo v eine von Null verschiedene Zahl bedeutet. Es seien a_0 und b_0 die aus zwei beliebigen Wertepaaren $(x_0, y_0)_1$ u. $(x_0, y_0)_2$ bestimmten Konstanten, deren nach der Methode der kleinsten Quadrate wahrscheinlichsten Werte a und b gesucht sind. Man setzt dann

$$\left.\begin{aligned} a &= a_0 + \alpha \\ b &= b_0 + \beta \end{aligned}\right\} \tag{1}$$

und es folgt:

$$(a_0 + \alpha) x_0 + b_0 + \beta - y_0 = v.$$

Dies quadriert, über alle (x_0, y_0) summiert und partiell nach α und β differentiert ergibt die beiden in α und β linearen Gleichungen:

$$\frac{1}{2} \cdot \frac{\partial [vv]}{\partial \alpha} = [x_0 x_0] \alpha + [x_0] \beta - [x_0 (y_0 - a_0 x_0 - b_0)]$$

$$\frac{1}{2} \cdot \frac{\partial [vv]}{\partial \beta} = [x_0] \alpha + \beta - [y_0 - a_0 x_0 - b_0]$$

wo in bekannter Weise die eckign Klammern [ ] die Summation ausdrücken:

$$[A] = \sum A.$$

Setzt man nach der Theorie diese beiden Gleichungen gleich Null, so läßt sich im allgemeinen aus ihnen α und β in einfacher Weise berechnen. Dann folgen sofort mit Hilfe der Gleichungen (1) die wahrscheinlichsten Werte für a und b.

Falls die Eichkurve in der Nähe des Nullpunktes nicht gekrümmt ist, wird

$$b = O.$$

Für den Fall, daß die Eichkurve so wie in Fig. 2 gezeichnet verläuft — dies sollte nach der graphischen Darstellung für Kaliumchlorid und Magnesiumsulfat der Fall sein —, wird

$$b > O.$$

Es ergab sich in der Tat:

$$KCl: 0,02 < c < 0,1; \quad b = 10$$
$$MgSO_4: 0,02 < c < 0,05; \quad b = 40$$
$$CO(NH_2)_2: 0,02 < c < 0,1; \quad b = 2$$
$$Hg(CN)_2: 0,02 < c < 0,05; \quad b = -1.$$

Eine Erklärung für dieses auffällige Verhalten, das offenbar seinen Grund in der Unterscheidung Elektrolyt — Nichtelektrolyt hat, abzugeben, scheint erst dann zweckmäßig, wenn mehr Beobachtungsmaterial, insbesondere über die zwischen starken Elektrolyten und Nichtelektrolyten stehenden Salzarten, vorliegt.

Es sollte hier lediglich gezeigt werden, eine wie einfache und genaue Methode man in der interferometrischen zur Untersuchung sehr verdünnter wäßriger Lösungen zur Verfügung hat.

III. Die Verfolgung des Verlaufs chemischer Reaktionen mit dem Zeiss-Löweschen Flüssigkeitsinterferometer.

Von

Karl Schaum und Walther Barth.

Daß es mit dem Interferometer möglich ist, den Verlauf chemischer Umsetzungen zu beobachten und zu verfolgen, folgt sofort aus den Ergebnissen der Mitteilungen I und II. Es wurde dort gezeigt, daß mit Hilfe der allgemeinen Eichkurve zwischen der Konzentration c und dem reduzierten Skalenteil σ die Beziehung

$$c = k \cdot \sigma$$

gültig ist, und zwar ganz exakt für Nichtelektrolyte, mit sehr großer Annäherung für Elektrolyte. Setzt man das Gesetz von Biot und Arago, daß die Brechkräfte sich addieren, voraus — und die Ergebnisse des vorigen Abschnittes sind gewissermaßen eine Bestätigung dieses Gesetzes —, so kann man in die Gleichungen des Massenwirkungsgesetzes, die den Verlauf chemischer Reaktionen regeln, an Stelle der Konzentration c die Größe $k \cdot \sigma$, d. h. den reduzierten Skalenwert einführen, ohne daß sich damit der algebraische Charakter der betreffenden Gleichungen, abgesehen vom Auftreten der neuen Konstanten k, ändert. Somit kann man aus der Änderung des reduzierten Skalenwertes σ mit der Zeit auf die Ordnung der betreffenden Reaktion schließen.

Zur Methode selbst sei folgendes bemerkt:

Das Zusammenbringen der beiden Flüssigkeiten, das die Reaktion auslöst, erfolgt stets in der Kammer.

Die Vergleichsflüssigkeit, die annähernd denselben Brechungsindex wie die Reaktionsflüssigkeit haben muß, damit eine Einstellung möglich ist, muß stets vorher ausprobiert werden; am zweckmäßigsten wählt man hierzu die Grundlösung, die in die Reaktionskammer kommt, natürlich ohne die eine der reagierenden Substanzen zuzusetzen.[1])

Als andere Vergleichsflüssigkeiten kommen besonders in Betracht Lösungen von Kalium-, Natriumchlorid, Salpeter u. a.

Die die Reaktion auslösende Flüssigkeit wird erst zugesetzt, nachdem völliger Temperaturausgleich erfolgt ist.

Der Beginn der Reaktion kann nie beobachtet werden, denn bei Zusatz der die Reaktion auslösenden Flüssigkeit treten infolge der zunächst herrschenden Temperaturungleichheit, bewirkt durch die stets vorhandene Temperaturdifferenz zwischen der in der Kammer befindlichen und der zugesetzten Flüssigkeit, ferner durch das Auftreten von Mischungs-, Verdünnungswärme usw., stets gekrümmte, undeutliche Interferenzstreifen auf, so daß brauchbare Ablesungen erst nach ein bis drei Minuten möglich sind.

Der Anfangswert der Reaktion in Skalenteilen ist daher nie zu ermitteln.[2])

Geht man jedoch von bekannten Anfangskonzentrationen c_1, c_2, c_3 ... aus, und sind σ_1, σ_2, σ_3 ... die entsprechenden unbekannten

[1]) Beispiel: Verseifung.

linke (Reaktions-) Kammer	rechte
2,00 ccm Lauge + 4,00 cm dest. Wasser	2,00 ccm Lauge + 6,00 ccm dest. Wasser

Nach Temperaturausgleich: + 2,00 ccm Esterlösung.

[2]) Bei dem einen Beispiel, der Verseifung, gelang die Ermittelung eines scheinbaren Anfangswertes, der jedoch für die Berechnung nicht benutzt wurde, auf folgende Art: Während der Reaktion waren die Kammern wie folgt gefüllt:

links:	rechts:
1 ccm Lauge	1 ccm Lauge
1 ccm Esterlösung	7 ccm dest. Wasser
6 ccm dest. Wasser	

Setzt man das Gesetz von Biot und Arago voraus, so erhält man als Anfangswert offenbar den Skalenwert für die folgende Kombination:

Kammer links:	rechts:
1 ccm Esterlösung	dest. Wasser
7 ccm dest. Wasser	

Der so ermittelte Wert stimmte ganz gut zu den ersten Ablesewerten.

In anderen Fällen ist diese Schlußweise nicht gestattet, so z. B. wenn bei dem Vermischen der Lösungen eine Ionenreaktion erfolgt (Beispiel Nitroäthan).

Anfangswerte in reduzierten Skalenteilen, bezogen auf den Endwert der Reaktion als den Skalenwert Null, so ist offenbar

$$c_1 : c_2 : c_3 \ldots = \sigma_1 : \sigma_2 : \sigma_3 \ldots$$

Der Endwert der Reaktion läßt sich stets ermitteln, indem man, wenn die Reaktion nur noch langsam fortschreitet, die Kammer mit der Reaktionsflüssigkeit längere Zeit einer höheren Temperatur (40—50°) aussetzt.[1]) Ändert sich der Einstellwert nicht mehr, so ist der Endwert erreicht. Man bezieht dann sämtliche Ablesungen auf den Endwert als den Wert 0.

Reaktionen, die zu schnell verlaufen[2]), können nicht gemessen werden, trotzdem sie bisweilen deutlich erkannt werden. Den erhaltenen Zahlen aber scheint, da sich Anfangs- und Endwert nur um wenig (20 Skalenteile) unterscheiden, eine zu große Ungenauigkeit anzuhaften, wenigstens ließen sich derartige Versuche, z. B. die thermische Beeinflussung wäßriger Lösungen von Acetessigester, nicht zu einwandfreien Schlüssen gebrauchen.[3])

Zu langsam verlaufende Reaktionen sind ebenfalls zur Untersuchung ungeeignet, infolge der äußeren Temperaturschwankungen, die nie ganz abzustellen sind.

Für derartige Untersuchungen chemischer Reaktionen ist natürlich während eines Versuchs die Temperatur möglichst konstant zu halten. Ferner können nur bei gleicher Temperatur verlaufende Reaktionen verschiedener Konzentration miteinander verglichen werden.

Untersucht wurden zwei Reaktionen: die Umlagerung des Nitroäthans

$$CH_3 \cdot CH = N \begin{smallmatrix} \nearrow O \\ \searrow ONa \end{smallmatrix} \xrightarrow{HCl} CH_3 \cdot CH_2 \cdot NO_2$$

---

[1]) Um in diesem Falle ein Verdunsten zu vermeiden, müssen die Kammern dicht verschlossen werden, was man erreicht, wenn die Deckel mit Vaseline abgedichtet werden. Außerdem füllt man die Kammer stets bis fast zum Rande. Bevor die Kammer, nachdem sie längere Zeit einer höheren Temperatur ausgesetzt war, wieder in das Interferometer gebracht wird, schüttelt man kräftig um.

[2]) Z. B. die Reaktion

$$CH_3 \cdot CH_2 \cdot NO_2 \xrightarrow[20^0]{NaOH} CH_3 \cdot CH = N \begin{smallmatrix} \nearrow O \\ \searrow ONa \end{smallmatrix} .$$

[3]) Immerhin kann man als Praktikumsaufgabe den monomolekularen Verlauf der Acetessigester-Umlagerung mit Hilfe der 1 cm- und der 4 cm-Kammer an Lösungen mit der Konzentrationen 4 und 1 feststellen lassen. Thermische Nachwirkungen zeigt auch deutlich das Acetylaceton, nicht aber Aceton, Dimethylketon u. a.

und die Verseifung von Methylacetat durch Natronlauge. Benutzt wurden stets einander äquivalente Lösungen.

Zur Bestimmung der Ordnungen dieser Reaktionen — die übrigens längst bekannt sind — wurde die von W. A. Noyes zuerst benutzte Beziehung angewandt: bezeichnen t_1 und t_2 die Zeiten, für die bei zwei Versuchen mit den Anfangskonzentrationen Ca_1 und Ca_2 die gleichen Bruchteile umgesetzt sind, so ist die Ordnung der Reaktion

$$n = 1 + \frac{\ln t_2/t_1}{\ln Ca_1/Ca_2} \,.$$ [1]

Für die unimolekulare Reaktion sind diese Zeiten t_1 und t_2 unabhängig von den Anfangskonzentrationen; hier gilt

$$Ca_1 : Ca_2 = C_1 : C_2 \,,$$

wo C_1 und C_2 die noch vorhandenen bzw. die umgesetzten Mengen für gleiche Zeiten bedeuten.

Tabelle I.

Nitroäthan.

Kammer:	1 cm	4 cm	
Ca:	0,0708	0,0223	
Zeit (Minuten)	C_1	C_2	$C_1 : C_2$
1	180	230	0,78
2	165	210	0,79
4	144	184	0,78
5	135	177	0,76
8	113	152	0,73
9	107	143	0,75
10	102	136	0,74
12	95	124	0,77
14	88	113	0,78
16	82	104	0,79
20	72	88	0,82
30	58	63	0,92
40	51	50	1,0
60	43	37	1,2
90	20	31	0,65
120	17	31	0,55

In Tabelle I ist für Nitroäthan diese Beziehung benutzt; das Verhältnis der Anfangsmengen ist[2])

$$\frac{Ca_1}{Ca_2} = \frac{0{,}0708}{4 \times 0{,}0233} = 0{,}76 \,,$$

wenn man die verschiedenen Kammerlängen berücksichtigt. Der Quotient C_1/C_2 ist in der vierten Spalte angegeben. Die Über-

[1]) Vgl. R. Kremann, Wiener Monatsh. **27.** 620. 1906.

[2]) Logischer wäre das Festhalten an Konzentrationen, unter Division der C_2-Werte durch 4.

einstimmung ist eine sehr gute, abgesehen für große Werte von t.

Für die bimolekulare Reaktion erhält man aus der Beziehung von Noyes

$$Ca_1 : Ca_2 = t_2 : t_1 ,$$

wo t_1 und t_2 die Zeiten sind, nach denen gleiche Bruchteile der Anfangskonzentrationen Ca_1 und Ca_2 umgesetzt bzw. noch vorhanden sind. Bei den in Tabelle II angeführten Versuchen ist

$$Ca_1 / Ca_2 = \frac{0{,}111}{0{,}0551} = 2{,}0 .$$

In der Tabelle II sind die Zeiten t_1 und t_2 für die gleichen noch vorhandenen Mengen C angegeben, die sich natürlich wie die Anfangskonzentrationen, also wie 2 : 1, verhalten. Der Quotient t_2/t_1 kommt für ein sehr großes Zeitintervall sehr dicht an die geforderte Größe 2 heran.

Tabelle II.

Verseifung.

Kammer:	4 cm	4 cm
Ca:	0,111	0,0551
Zeit (Minuten)	C_1	C_2
2	(703)	390
3	561	339
4	471	300
5	418	274
6	379	253
7	352	237
8	328	221
9	312	209
10	296	200
11	286	191
12	276	184
15	255	167
16	248	162
21		145
25		134
37	203	117
60		101
85	183	92
150	168	

C_2 bzw. $\frac{C_1}{2}$	t_1	t_2	$t_2 : t_1$
339	2,1	3	1,4
300	2,6	4	1,6
274	3,2	5	1,5
253	3,5	6	1,7
237	4,0	7	1,7
221	4,4	8	1,8
209	5,0	9	1,8
200	5,4	10	1,9
191	5,9	11	2,0
184	6,4	12	1,9
167	7,7	15	2,1
162	7,8	16	2,1
145	10	21	2,1
134	13	25	1,9
117	19	37	1,9
101	37	60	1,7
92	87	85	0,9

Damit ist gezeigt, daß sich auf Grund interferometrischer Versuche die Umlagerung von Nitroäthan als eine unimolekulare, die Verseifung von Methylacetat als bimolekulare Reaktion ergibt. Bei Benutzung der von van't Hoff aufgestellten Formel[1]) erhält man

[1]) Kremann, a. a. O.

das gleiche; da diese Formel jedoch keine strenge Gültigkeit hat, wenigstens in der Form, wie sie angewendet wird, so wurde hier die Noyessche Formel vorgezogen.

Versucht man die Reaktionskonstante für verschiedene Zeiten zu bestimmen, so zeigt sich, daß diese Größe einen Gang aufweist.

Gießen, Physikalisch-chemisches Institut, Januar 1926.

Über das Wesen der optischen Sensibilisierung.

II. Teil.[1])

Wasser als Sensibilisator.

Von

G. Kögel und A. Steigmann.

Die photographische Dehydrierungs-Hydrierungstheorie von G. Kögel u. A. Steigmann[2]) fand ihre Grundlage in dem Methylenblaueffekt, der sehr deutlich nicht nur bei den Thiazinfarbstoffen, sondern auch bei verschiedenen Akridinfarbstoffen, ferner bei Flavindulin, Dizyanin, Orthochrom I, Thioflavin I, Erythrosin, Eosin, Rose Bengale und Phenosafranin nach Eingang geeigneter Gelatinen beobachtet wurde. Die reinen, silbersalzfreien Thiazinfarbstoffe zeichnen sich vor allen anderen erwähnten Farbstoffen durch ihre eminente Lichtempfindlichkeit aus. Da Methylenblau, mit dem hauptsächlich gearbeitet wurde, nach den Arbeiten von G. Kögel und den späteren von A. Steigmann (Entdeckung des Methylenblaueffektes) durch Licht unzweifelhaft beschleunigt hydriert wird und diese Hydrierung bereits sehr gut und deutlich durch den labilen Wasserstoff von Gelatinemolekülen bzw. Gelatinebestandteilen bewirkt wird, und zwar bei allerkürzesten Sekundenbelichtungen, so war damit nicht nur die hohe Empfindlichkeit des Methylenblaus bewiesen, sondern gleichzeitig auch das Sensibilisierungsvermögen der Gelatine[3]), das von Gelatine

---

[1]) Diese Zeitschr. 24. 18. 1926.

[2]) Phot. Ind. Heft 42, 43 u. 51 (1925).

[3]) Nach vorläufigen Versuchen kaum oder völlig unabhängig von den p_H-Werten der Gelatinen. Der sensibilisierende aktive Wasserstoff kommt jedoch schwerlich von den Thiocarbamiden, die Sheppard entdeckte, da der Methylenblaueffekt auch in halogensilberhaltiger Gelatine auftritt, wo durch Reaktion mit dem Halogensilber (Sheppard) die Thiocarbamide längst verbraucht sind.

zu Gelatine wechselt und in Beziehung zu deren photographischer Güte stehen kann. — Da wir die früher beschriebene Oxydationsbeschleunigung von alkalifreien Entwicklern[1]) durch belichtetes Bromsilber ohne Bedenken als Dehydrierung auffassen dürfen[2]), wir also annehmen können, daß die Silbersalze ebenfalls, und zwar im Lichte beschleunigt, Wasserstoff aktivieren, so war damit die Brücke vom Farbenausbleichverfahren zur Silbersalzphotographie geschlagen. Inzwischen haben sich neue Stützpunkte für die Fähigkeit, besonders der belichteten Silbersalze, Wasserstoff gegebener Sensibilisatoren zu aktivieren, auffinden lassen. Es ist bereits bekannt, daß die Leukobasen vieler Desensibilisatoren nach Lüppo-Cramer nicht mehr desensibilisieren, sondern im Gegenteil wenig gereiftes Halogensilber in seiner praktischen Empfindlichkeit steigern. Sie sensibilisieren also. Fragen wir uns nach der Ursache der Sensibilisierung, so stoßen wir unbedingt auf den labilen Wasserstoff der Leukobase, durch dessen Aufnahme aus dem Farbstoffdesensibilisator (Lüppo-Cramerscher Desensibilisator) ein Sensibilisator wird. Es ist also ziemlich offensichtlich, daß es nur der labile Wasserstoff der Leukobase sein kann, welcher sensibilisiert, indem er das Halogensilber gemäß der Formel

$$2\,\mathrm{Ag\,Hal} + 2\,\mathrm{H\,(aktiv)} = \mathrm{Ag_2} + 2\,\mathrm{H\,Hal}$$

reduziert.[3])

Wir haben nun gesehen, daß belichtetes Methylenblau den Wasserstoff der Gelatinesensibilisatoren aktiviert und akzeptiert, und zwar bei verschiedenen Gelatinen in so ausgiebigem Maße, daß ein deutliches Ausbleichen bemerkbar wird. Da die belichteten Silbersalze ebenfalls Wasserstoff aktivieren und akzeptieren (s. obige Formel), ist nicht daran zu zweifeln, daß der Gelatine nicht nur gegenüber den Farbstoffen, sondern ganz besonders auch gegenüber den Silbersalzen die Rolle eines wasserstoffliefernden, also reduzierenden Sensibilisators zufällt.

Die bisher kurz skizzierten, teilweise rekapitulierten Fälle sind als direkte Sensibilisierungen anzusprechen, während die optische Sensibilisierung bei gleichem Chemismus

$$2\,\mathrm{Ag\,Hal} + 2\,\mathrm{H\,(aktiv)} = \mathrm{Ag_2} + 2\,\mathrm{H\,Hal}$$

[1]) Zeitschr f. wiss. Phot. **24**. 1. 18. 1926.

[2]) Sie tritt auch cei halogenfreien Silberverbindungen auf, kommt also nicht etwa durch abgespaltenes Halogen zustande.

[3]) Siehe auch R. E. Liesegang, Phot. Archiv **86**. 17. 1925.

als durch die optischen Sensibilisatoren vermittelt aufzufassen ist. Nach unserer Theorie der optischen Sensibilisierung aktiviert der belichtete Farbstoff labile Wasserstoffatome der Gelatinesensibilisatoren. Einen Teil derselben verbraucht er zu seiner eigenen Hydrierung, einen großen Teil gibt er jedoch an das Halogensilber weiter, das sich dabei reduziert. Dieser Vorgang der vermittelten Sensibilisierung erscheint zunächst ziemlich hypothetisch. Berücksichtigt man aber, daß Adsorption des desensibilisierenden Farbstoffes durch das Bromsilber (Eder), also sehr innige gegenseitige Berührung, Erfordernis für eine gute Sensibilisierung ist, so scheint eine vom lichtempfindlichen Farbsensibilisator angeregte Reaktion sehr wohl das Halogensilber in Mitleidenschaft ziehen zu können. Daß die belichteten Farbstoffe den von ihnen aktivierten Wasserstoff zu einem großen Teil an andere Wasserstoffakzeptoren weitergeben, ist aus Versuchen mit farbenempfindlichen (also nicht nur schlechthin lichtempfindlichen) Leukobasen, z. B. dem grünempfindlichen Leukorhodamin 69, ersichtlich. Die reine, weiße Leukobase ist zweifellos nicht farbenempfindlich. Was ihr die Farbenempfindlichkeit verleiht, sind sicher Rhodaminspuren. Durch grünes Licht aktivierbar ist also nur der in Spuren vorhandene Farbstoff, das Rhodamin 69. Im belichteten aktivierten Zustand aktiviert es seinerseits den Wasserstoff der Leukobase, den es zu einem wesentlichen Teil an den Sauerstoff der Luft oder sonst einen Wasserstoffakzeptor weitergibt. Wäre das nicht der Fall, würde der Farbstoff allen aktivierten Wasserstoff selbst akzeptieren, so würde eine sichtbare Reaktion der Leukobase im Licht nicht stattfinden. Es würde ebensoviel Leukobase aus dem in Spuren vorhandenen Farbstoff neugebildet, als Farbstoff aus der Leukobase entstehen würde. Das ist nicht der Fall: Die Farbstoffbildung herrscht unter dem Einfluß des Lichtes entschieden vor, da der im Überschuß aktivierte Wasserstoff nicht zur Rückbildung der Leukobase aus dem vorhandenen und entstandenen Farbstoffe verbraucht wird, sondern zur Reduktion des Luftsauerstoffs oder eines anderen Wasserstoffakzeptors. Wenn wir also hören, daß ein Farbstoff, z. B. ein optischer Sensibilisator, andere mit ihm adsorptiv verbundene Körper in die von ihm angeregten photochemischen Reaktionen einbezieht, so werden wir das durchaus begreiflich, mindestens erwägungswert finden. Merkwürdigerweise führt von der optischen Sensibilisierung photographischer Schichten ein vorgezeichneter Weg zur Kohlensäureassimilation der Pflanzen. Auch Chlorophyll ist nach den Unter-

suchungen, hauptsächlich von Eder, ein guter optischer Sensibilisator für Bromsilberkollodion, aktiviert also, in konsequenter Verfolgung unserer Theorie, Wasserstoff, den es auf das Bromsilber überträgt. Gerade im farbigen Licht kann der Wasserstoff von der selbst photoaktiven Nitrozellulose kaum herrühren. Er dürfte also höchstwahrscheinlich vom Wasser der Luft (Feuchtigkeit) entnommen sein. Damit komme ich zu der Schlußfolgerung, daß auch das Wasser ein Sensibilisator ist. Bevor ich den einfachen, experimentellen Beweis antrete, möchte ich meine Vorstellung über die Kohlensäureassimilation vervollständigen. Das Chlorphyll nimmt mit der Bestrahlung Lichtenergie auf und aktiviert mit dieser Energie den Wasserstoff des Wassers, dessen p_H sicher eine wesentliche Rolle spielt. Wir kommen zunächst zu folgender Vorstellung:

1. Chlorophyll (lichtaktiviert) + $2 H_2O$ = Chlorophyll (inaktiv) + $2 H$ (aktiv) + H_2O_2.

2. (Chlorophyll + adsorbierte) $H_2CO_3 + 2 H$ aktiv $= HC\langle{}^{O}_{H} + H_2O_2$.

3. $2 H_2O_2$ (+ Katalasen) = $2 H_2O + O_2$

oder $$H_2CO_3 + 2 H_2O = HC\langle{}^{O}_{H} + 2 H_2O + O_2.$$

Wie es der Assimilationskoeffizient $\frac{CO_2}{O_2}$ verlangt (Willstätter), wird mit der Reduktion von 1 Molekül Kohlensäure 1 Molekül Sauerstoff entbunden. Lassen sich die vorgetragenen Anschauungen endgültig bestätigen, so erlangen damit die alten „Assimilationsmodelle“ — ultraviolett bestrahlte Systeme von Kohlensäure und Wasser, die in schlechter Ausbeute ebenfalls zu Formaldehyd führen, — erneut Bedeutung, besonders wenn es gelingt, einen ebenfalls Kohlensäure adsorbierenden ev. an Lipoide gebundenen Farbstoff zu finden, der in gewissen Spektralgebieten die Stelle des kolloiden Chlorophylls vertreten kann und auf Wasser als Sensibilisator reagiert.

Was berechtigt nun zur Behauptung, daß Wasser ein Sensibilisator ist? Gerade für das biologisch so äußerst interessante Chlorophyll konnte der direkte Beweis noch nicht erbracht werden. Seine wichtigsten Funktionen, z. B. die der Kohlensäurebindung, sind außerhalb des organischen Kolloidverbandes alteriert. Der Wasserstoff, den das reine Chlorophyll im ersten Augenblick der Belichtung aus dem Wasser frei machen kann, findet keine ebenso zugängliche Kohlensäure vor, wie im lebenden Blatt, er wird sich also gar nicht von der OH-Gruppe des Wassers losreißen bzw. wieder spontan mit ihr unter Wasserbildung reagieren. Nach dem

über andere Farbstoffe Mitgeteilten wäre an eine Hydrierung des Chlorophylls selbst zu denken. Die Ausbleichversuche sprechen jedoch keineswegs für eine solche Annahme, da Chlorophyll ganz außerordentlich schwer auszubleichen ist. Es scheint mit dem von ihm aktivierten Wasserstoff selbst überhaupt kaum zu reagieren[1]), wie dies viele andere photoaktive Farbstoffe tun; es verbraucht also keine Energie für Eigenreaktionen und gibt scheinbar den ganzen aktivierten Wasserstoff an die von ihm adsorbierte Kohlensäure weiter. Es wird dadurch wahrscheinlich, daß durch die Chlorophyllsensibilisierung im lebenden Blatt die bestmögliche Ausbeute an Lichtenergie erzielt wird. Daß die kolloidchemischen Verhältnisse im Blatt eine ganz außerordentliche Rolle spielen, ist anzunehmen. Auch bei der optischen Sensibilisierung durch Chlorophyll ist Adsorption durch das zu reduzierende Halogensilber erforderlich. Da diese, wie Eder vermutet, durch Gelatine verhindert wird, sind Gelatinehalogensilberemulsionen mit Chlorophyll nicht oder nur sehr schwer sensibilisierbar. Weiter auf diese interessanten Aufgaben und Probleme einzugehen, wäre verfrüht. Vorläufig war ich mit den Experimenten auf das so außerordentlich interessante und äußerst photoaktive Methylenblau angewiesen, von dem ich zeigen konnte, daß es mit Leitungs- und Leitfähigkeitswasser reagiert. Eine Betrachtung unterer Rongalit-Neosalvarsansensibilisierungen des Methylenblaus, also der Sensibilisierung mit Körpern, die unumstritten bereits im Dunkeln zur Leukobase führen, beweist, daß aus Methylenblau die Leukobase auch im Lichte entsteht.[2]) Der Methylenblaueffekt (a. a. O.) zeigt weiter, daß die Leukobase des Methylenblaus ein gutes Reduktionsmittel ist. Wird also Methylenblau durch Wasser sensibilisiert, so muß bei Belichtung die Leukobase desselben entstehen. Wird derselben sofort Silbernitrat zugesetzt, so bilden sich Silberkeime und diese Silberkeime müssen, wie eine außerordentlich feine, von Steigmann[3]) ausgearbeitete Methode angibt, selbst wenn sie in geringsten Mengen vorhanden sind, durch Reduktion des überschüssigen Silbernitrats mit Metolsulfit nachweisbar sein. Die be-

---

[1]) Bei 6stündiger Belichtung in strahlender Sonne konnte nach Behandlung in Silbernitrat ev. bei Entwicklung mit Metolsulfit, auf Chlorophyllgelatine der „Methylenblaueffekt" sehr flau, aber deutlich bis zu 30° Eder-Hecht beobachtet werden. Die reine Gelatine gab den Effekt nicht. Es sind jedoch weitere Versuche mit reinem Chlorophyll abzuwarten.

[2]) Phot. Ind. 1925, Heft 43.

[3]) Chemikerzeitung 423, 1925.

lichtete Methylenblaulösung muß der unbelichteten im Kontrollglas in der Reduktionsgeschwindigkeit vorauseilen bzw. im Verlauf der Reduktion eine längere Farbenskala liefern. Da dies für das System Methylenblau—Wasser bei kurzen Belichtungen von 50 Sek. in nächster Nähe des Quarzbrenners zutrifft, ist der Beweis für die Sensibilisierungsfähigkeit des als Biosensibilisator so außerordentlich wichtigen Wassers erbracht. Für die Richtigkeit der Deutung spricht folgendes: Die Leukobase des Methylenblaus ist nicht nur, wie wir fanden, ein Reduktionsmittel schlechthin, sondern, wie Otto E. Langer später bestätigte, ein regelrechter photographischer Entwickler. Selbst bei starken und ausgedehnten Sonnenbelichtungen entsteht aus Gelatine-Methylenblauschichten oder in Salvarsan-Methylenblaulösungen ein Bleichprodukt, das im Dunkeln wieder seine ursprüngliche Farbe erhält. Diese beiden Reaktionen sind typisch für die Leukobase des Methylenblaus. Das reduzierende Belichtungsprodukt, welches ich bei kurzer Belichtung von Methylenblau—Wasser erhielt, kann also ebenfalls nur die Leukobase gewesen sein, nicht ein ganz und gar hypothetisches Spaltprodukt, dessen Entstehung selbst bei langen und intensivsten Belichtungen nicht beobachtet werden konnte.

Für den angegebenen Versuch wurden verwendet Methylenblau medicinale Höchst in Lösung 1:25000. Auf 2 Quarzreagiergläser wurden je 5 ccm dieser Lösung entnommen, worauf eines der Gläser belichtet wurde. Nach der Belichtung erfolgte Zusatz von 1 ccm einer $^1/_{10}\,^0/_0$igen Silbernitratlösung unmittelbar nach der Belichtung aus einer bereits gefüllten Pipette (im Dunkeln nach dem Löschen der Quarzlampe). Schließlich kommt Gelatine in die Reagenzgläser (3 ccm einer $5\,^0/_0$igen Lösung) und nach erfolgtem Temperaturausgleich in fließendem Wasser wird den Röhren Metolsulfit zugegeben, 1 ccm einer Lösung mit 1 g Metol und 1 g Natriumsulfit (entwässert) auf 500 ccm Wasser.

Eine Nachprüfung des nur „vorläufig" mitgeteilten, sehr wichtigen Versuches mit peinlichst gereinigtem Methylenblau wäre wünschenswert.

Photochem. Institut Techn. Hochschule Karlsruhe.

Eingegangen am 7. März 1926.

Für die Redaktion verantwortlich: Prof. K. Schaum in Gießen.

Metzger & Wittig, Leipzig.

XXIV. Band Heft 6

ZEITSCHRIFT

für

wissenschaftliche Photographie Photophysik und Photochemie

Unter Mitwirkung befreundeter Fachgenossen

insbesondere von

H. Kayser
o. em. Professor an der Universität Bonn

herausgegeben von

K. Schaum
o. ö. Professor an der Universität Gießen

Mit einer Tafel

1926
Verlag von Johann Ambrosius Barth in Leipzig
Salomonstraße 18b

Bestellungen auf die Zeitschrift werden von allen Buchhandlungen und von der Verlagsbuchhandlung entgegengenommen. Der Abonnementspreis beträgt pro Band im In- und Ausland Rm. 24.—, bei direkter Zusendung einschließlich Porto im Inland Rm. 24.80, im Ausland Rm. 25.20.

August 1926

Inhaltsverzeichnis.

Originalarbeiten.

Anfragen und Manuskriptsendungen sind zu richten an

Professor Dr. K. Schaum, Gießen, Wilhelmstr. 14.

Die Redaktion bittet die Verfasser einschlägiger Werke und Monographien sowie deren Verleger um Zusendung von Rezensionsexemplaren, damit eine schnelle und vollständige Berichterstattung möglich ist.

Für die Aufnahme von Dissertationen gelten besondere Bedingungen, welche vom Verlag bekanntgegeben werden.

Zeitschrift für wissenschaftliche Photographie, Photophysik und Photochemie

XXIV. Band. 1926. Heft 6.

Einige Erfahrungen an der Photolyse des Jodwasserstoffgases im Licht der Quarzlampe.

Von

Max Trautz und Bernhard Scheifele.

Seit den wertvollen und mit reichsten Mitteln durchgeführten Messungen Herrn Warburgs und seiner Mitarbeiter an der Photolyse von Gasen sind Meßarbeiten auf diesem Gebiet für uns wenig dankbar, denn die Ausstattung mit den notwendigen Meßinstrumenten fehlt uns und ist doch zur Erzielung wesentlicher Fortschritte unentbehrlich.

Wir haben die Photolyse des Jodwasserstoffgases zu einer Zeit zu untersuchen begonnen, wo eine nachträgliche Gewinnung der nötigen Hilfsmittel noch in Aussicht stand, und planten eine Verfolgung des jedenfalls kleinen Temperaturkoeffizienten. Was wir an neuem gefunden haben oder was vielleicht als Vorarbeit für besser Ausgestattete von Wert sein kann, teilen wir im folgenden mit.

Die Zerfallsgeschwindigkeit von HJ ohne Zusätze und mit solchen (H_2, N_2, Jodabsorbentien, Jod) im nicht zerlegten Licht der Quarzquecksilberlampe wurde im planparallelen Quarzgefäß gemessen, die Abhängigkeit von Konzentration, Temperatur und einigermaßen auch von anderen Faktoren (andere Lichtart, Lampenentfernung usf.) verfolgt.

A. Meßmethode.

1. Prinzip der Messung.

Nach titrimetrischen Vorversuchen mit strömendem oder ruhendem HJ diente zu Messungen nur die manometrische Methode. Bei Zimmertemperatur verdichtet sich Jod bis auf den Dampfdruck von 0,2 mm, so daß der anfängliche Atmosphären-Druck im Gefäß bei völligem Zerfall auf die Hälfte sinkt. Bei höherer Temperatur bleibt das Jod dampfförmig in höherer Konzentration; hier wurde manometrisch gemessen, indem das Quarzgefäß unmittelbar vor der Messung rasch auf Zimmertemperatur gekühlt wurde, so daß die Bedingungen

die vorigen waren. Zwischen Hg-Manometer und Reaktionsgefäß ward eine N_2-Säule in die Kapillare gelegt, um HJ vom Hg fernzuhalten.

2. Apparat und Darstellung der Ausgangsstoffe.

HJ aus elektrolytisch (an Ni aus Kalilauge) entwickeltem, reinstem H_2 erhöhten Drucks und Joddampf (Bodenstein, Z. f. physikal. Chemie **13**. 1894) durch Überleiten über Pt-Asbest gewonnen, ward im Wasser zu einer Säure vom spez. Gew. 2 gelöst. Das Jod wurde auf 180° erhitzt, der Pt-Kontakt an der heißesten Stelle auf 300—400°. Aus der wäßrigen Säure ward dann später das HJ-Gas entnommen. H_2 selbst stammte aus der elektrolytischen Zelle; N_2 aus einem Entwicklungskolben, worin Jodlösung auf Azidlösung nach Raschig einwirkte, oder aus Stahlflaschen der BASF, wobei aber Reinigung mit Natriumhyposulfit und Überleiten über glühendes Cu stattfand.

Das Reaktionsgefäß war eine Quarzdose von 60 mm Durchmesser der planparallel geschliffenen und dann auf den 23 mm langen Zylinder aufgeschmolzenen, 7 mm dicken, vollkommen durchsichtigen Quarzplatten. 2 an den Enden eines Durchmessers angesetzte 1 mm weite Quarzkapillaren führten die Gase dem 69,65 ccm fassenden Reaktionsraum zu.

Ein Luftthermostat von 250:200:100 mm Abmessung, aus Weißblech, mit Rheotan-Heizung (für 120° 4 Amp.), Asbest- und Filzverpackung, zwei $^1/_{10}$°-Thermometern, umgab das Gefäß. Zwei kreisrunde Öffnungen von 50 mm Durchmesser, mit 2 mm dicken, senkrecht zur Achse geschnittenen Quarzplatten von 60 mm Durchmesser unter Abdichtung mit Asbestringen verschlossen, lagen den Fenstern der Dose gegenüber.

Das Röhrensystem oder Kreuzstück aus 1 mm weiten Röhren verband die Manometer (mit Spiegelskale und Lupe auf 0,1 mm ablesbar) und Volumeter, ferner die Schwefelsäure-Gasbehälter, die Strahlpumpe, den HJ-Entwicklungskolben und das Reaktionsgefäß und war tunlichst kurz gehalten, seine Temperatur, durch einen Ventilator tunlichst ausgeglichen, ward mit besonderen $^1/_{10}$°-Thermometern gemessen. Alle Hähne und Schliffe enthielten mit HJ vorbehandeltes Paraffin-Vaselin-Schmierfett. Der HJ strömte nach grober Reinigung durch Glaskugeln, die auf —30° abgekühltes reines festes KJ enthielten und gab dabei den letzten Rest Wasser und Jod praktisch ab.

Strahlungsquelle war meist die Hg-Stirnlampe von Heraeus, mit 15 cm langem Leuchtrohr, in Achsenrichtung benutzt, meist

mit 3,5 Amp. bei 90—100 Volt Klemmenspannung belastet. Die Stromstärke ward auf 3 %, die Spannung auf 1 Volt genau überwacht. Die Strahlung fiel durch ein 60 mm weites Rohr (für ein Absorptionsrohr) von 100 mm Länge aufs Reaktionsgefäß. Der Lampenabstand von der verdunkelbaren Einlaßblende zum Rohr ließ sich an einer Skale der Bank verfolgen, die die Lampe trug. Andere Strahlungsquellen siehe weiter unten.

3. Arbeitsmethode.

Nach Dichtigkeitsprobe wurden Manometer, Gefäß und zugehöriger Kreuzstückteil rein mit H_2 beschickt, die Vorlagen des Entwicklungskolbens gekühlt, er selbst mit H_2 gefüllt, Druck und Temperatur im Reaktionsgefäß bestimmt, dieses abgeschlossen und nunmehr Kreuzstück und Manometer mit N_2 gefüllt. Ins Volumeter kam eine für das spätere N_2-Polster geeignete N_2-Füllung, die dann auf den geeigneten Druck gebracht ward, worauf man Druck und Temperatur des N_2-Polsters bestimmte. Jetzt ward der ganze Teil der HJ-Kolbenleitung bis zum Hahn des Reaktionsgefäßes bis auf 1 mm Druck entleert, die Hg-Pumpe abgeschlossen, und durch Einlassen von HJ-Säure mit der Entwicklung begonnen. Dabei ward der Druck mehrmals ins Reaktionsgefäß entlastet, bis er eine geeignete Höhe erreicht hatte, die man nach Abschalten des HJ-Entwicklungskolbens maß. Das Manometer mußte dabei natürlich langsam und vorsichtig angeschlossen werden, damit der N_2 als Polster wirken konnte. Der Druck ward dabei alles in allem von HJ, H_2 und N_2 ausgeübt. Man schloß nun wieder den Manometerhahn und den zum Reaktionsgefäß und zog die Schutzblende von der schon längere Zeit vorher eingebrannten Lampe weg.

Bei Zimmertemperatur ward das Gefäß je nach 10—30 Minuten mit dem Manometer verbunden und nach 1 Minute Druck, Temperatur, Stromstärke und Spannung abgelesen. Übrigens war ein Überdruck während der Belichtung, der bei Verdunkelung schnell verschwindet, ein Buddeeffekt, der im Q u a r z gefäß nicht ganz zu fehlen scheint, nicht nachzuweisen, als eine mit HJ gefüllte und durch einen Faden konz. HJ-Lösung verschlossene Kugel aus dünnem G l a s der Bestrahlung ausgesetzt ward. Die Zeit vom Augenblick des Abblendens bis zum Beginn der Weiterbestrahlung ward mit der Rennuhr bestimmt, der Barometerstand stündlich abgelesen. Das Jod schied sich, jedenfalls wegen etwas tieferer Temperatur, auf der Zylinderfläche der Dose und auf der lichtabgewandten Planfläche ab.

Bei 120° („Hochtemperatur") konnte erst etwa 10 Minuten nach Fertigstellung der wie sonst gehandhabten Gasfüllung mit der Bestrahlung begonnen werden, weil das Anheizen so lange dauerte. Alle 60 Minuten ward abgeblendet, alles mit schwarzem Tuch verdunkelt, der Deckel des Luftbads abgenommen, das unbeschadet seiner dauernden Weiterbeheizung heruntergefahren und durch ein Eisbad ersetzt ward, worin ein kräftiger Luftstrom die Kühlwirkung beschleunigte. Thermometer auf $^1/_{10}{}^0$ gaben die erzeugte Temperatur an. Jetzt wurden Reaktionsgefäß und Manometer verbunden, der Druck und die Temperaturen abgelesen, die Hähne wieder geschlossen und nach 2 Minuten abermals geöffnet, um sicher zu gehen, daß die erste Ablesung auch wirklich schon nach ausreichendem Temperaturausgleich stattgefunden hatte. Das Eisbad ward herabgefahren, das Reaktionsgefäß mit Alkohol und Äther begossen, um anhaftendes Wasser zu entfernen, das Heizbad wieder heraufgeschoben und nach Herstellung der hohen Temperatur weiterbelichtet. Diese ganze Messung dauerte jeweils etwa 10—20 Minuten. Die Versuchsdauer betrug 3—14 Stunden.

Am Ende einer Anzahl Versuche wurden Jod und HJ titriert. An den einen Auslaßhahn des Reaktionsgefäßes ward ein Quarzrohr mit Schliff angesetzt, das die mit H_2 aus dem erwärmten Reaktionsgefäß ausgetriebenen Gase in eine ans Quarzrohr anschließende Vorlage mit alkalischer KJ-Lösung führte. Zur Titration des Jods diente 0,1 n-Thiosulfat, zu der des HJ 0,1 n-Sodalösung. Das Reaktionsgefäß ward nach jedem Versuch gereinigt durch Erwärmen des Gefäßes auf 300° unter Durchsaugen eines trockenen Luftstroms, dem dann beim Abkühlen ein H_2-Strom folgte. Nach Wiedereinsetzung des Gefäßes ins Röhrensystem ward das Ganze zehnmal mit trockener Luft und dann mehrmals mit H_2 gespült, dann mindestens 12 Stunden lang auf Dichtigkeit geprüft bei Wasserstrahlvakuum.

B. Die Messungen.

Die manometrische Methode erlaubte den Zerfall von Anfang bis zu Ende zu verfolgen. Variiert wurden dabei folgende Größen:

1. Die HJ-Konzentration zwecks Feststellung der Reaktionsordnung im Gesamtlicht der Quarzlampe.

2. Die Lichtabsorption in Wasserstoff und in Joddampf durch Vorschalten eines mit diesen Stoffen gefüllten Absorptionsrohrs (84 mm Länge, zur Hälfte 30, zur anderen Hälfte 50 mm Durchmesser. Quarzfenster) in das Blendenrohr.

3. Die Strahlungsintensität durch Veränderung der Entfernung zwischen Lichtquelle und Reaktionsgefäß oder durch völlige Verdunkelung.

4. Die Lichtart durch Vorlegung einer Glasplatte bekannter Dicke oder eines planparallelen Trogs mit Wasser oder 20%iger $CuSO_4$-Lösung oder durch Vertauschung der Quarzlampe gegen eine Neonbogenlampe oder eine 1000kerzige Wotanlampe.

5. Die Temperatur zwischen Zimmertemperatur und 120°. Dabei konnte durch Einbringen von RbJ oder CsJ ins Reaktionsgefäß Trijodidbildung hervorgerufen, und dadurch der Joddampfdruck nieder und leidlich konstant erhalten werden. Ohne die Salze fielen die Versuche anders aus.

6. Der Lichtweg durch Versuche mit dahintergelegtem Pd-Spiegel.

7. Die Zusammensetzung des Gasinhalts durch Anwendung von H_2-J_2-Gemischen, die völligem Zerfall oder Gleichgewichten mit merklichen Teilen aller Stoffe entsprachen, um Rückbildung oder Lichtgleichgewichte festzustellen. Diese Versuche wurden bei beiden Temperaturen gemacht.

C. Berechnung der Messungen.

Für die Druckberechnungen war das bestrahlte Volumen noch um das Gesamtvolumen der Zuleitungen bis zu den betreffenden Hähnen zu vergrößern; Auswägung mit Hg ergab zusammen 70,78 ccm.

Der Anfangsdruck P setzte sich dann bei Voraussetzung des Daltonschen Teildruckgesetzes zusammen nach

$$\frac{P \cdot V}{R T_1} = n_{\mathrm{HJ}} + n_{\mathrm{N_2}} + n_{\mathrm{H_2}}.$$

Die Molzahl $n_{\mathrm{H_2}}$ ergibt sich aus dem nach Auspumpen mit der Strahlpumpe übrigen Wasserstoffrestdruck p', wozu T' gehört, nach

$$n_{\mathrm{H_2}} = \frac{p' V}{R T'} .$$

Die Molzahl N_2 bei Versuchsbeginn im Reaktionsgefäß ist gleich der Gesamtmolzahl des N_2-Polsters minus der bei Versuchsbeginn im Kreuzstück befindlichen; das Kreuzstückvolumen v_k bebetrug dabei 6,63 ccm. Es beziehen sich T_1 und P_0 auf das N_2-Polster. P bedeutet den Druck (auch im Kreuzstück) bei Versuchsbeginn. T_1 blieb gleich.

$$n_{N_2} = \frac{v_k}{R T_1} \cdot (p_0 - P).$$

Damit gibt obige Gleichung, nach n_{HJ} aufgelöst, die HJ-Molzahl und somit auch die HJ-Konzentration und HJ-Druck.

Nimmt der Druck um ΔP_0 ab (der Weiser 0 drückt aus, daß die Reduktion des Drucks auf eine Gefäßtemperatur von 0° durchgeführt ist), so braucht man diese Differenz nur zu verdoppeln, um die Abnahme des HJ-Drucks entsprechend der Gleichung

$$2\,HJ = H_2 + \text{(festes Jod)}$$

zu erhalten.

Bei der Druckabnahme ΔP_0 dringt aber die N_2-Molzahl $\frac{\Delta P_0 \cdot v_k}{R T}$ aus dem Kreuzstück ins Reaktionsgefäß nach. Dadurch wächst der N_2-Druck in diesem um $\Delta p_{N_2} = \frac{v_k}{V} \cdot \Delta P_0$. Diese Zunahme des N_2-Drucks ist durch eine doppelt so große Abnahme des HJ-Drucks bedingt; also wird die berichtigte HJ-Druckabnahme:

$$\Delta p^k_{0_{HJ}} = 2\,\Delta P_0 \left(1 + \frac{v_k}{V}\right).$$

An den in den Tafeln stehenden HJ-Drucken und -Konzentrationen ist diese Berichtigung durchgeführt.

D. Die Versuchsfehler.

1. Adsorption des HJ im Quarzgefäß und Abweichung des Gases vom idealen Gaszustand sind vernachlässigt. Bei ausreichend genauer Messung sähe man zu langsame Druckabnahme, namentlich im Beginn des Versuchs; HJ ist etwa so unvollkommen wie Cl_2, so daß also seine Konzentration bei 1 Atm. rund 1,5% über der idealen liegt.

2. Wenn auch das Schmiermittel Paraffin-Vaseline sich auf die Dauer etwas braun färbte, so änderte doch seine Ersetzung durch neues Schmiermittel nichts in den Versuchsergebnissen. Hier scheint also kein merklicher Fehler vorzuliegen.

3. Ebensowenig kam eine Volumenänderung des Quarzgefäßes in Frage.

4. Undefiniertheit der Temperatur des Reaktionsgefäßes war durch das beschriebene Verfahren der Messung vermieden; solche beim Kreuzstück war auf $^2/_{10}{}^0$ vermeidbar. Jedoch blieb die Temperaturdifferenz zwischen Kreuzstück und Reaktionsgefäß unberücksichtigt; sie betrug nach besonderen Messungen höchstens 1° und machte deshalb, weil das Volumen des Kreuzstücks nur $^1/_{10}$ von

dem des Reaktionsgefäßes betrug, keinesfalls einen Unterschied, der die sonstigen Versuchsfehler überstieg.

5. Eine geringe Undefiniertheit bedingt der im HJ-Entwicklungsapparat nach dem Auspumpen mit der Hg-Pumpe verbleibende H_2-Rest. Sein gemessener Druck darin betrug ungefähr 1 mm Hg; das Volumen des gesamten Entwicklungsapparats kam auf etwa das dreifache des Reaktionsvolumens. Unter der einleuchtenden Annahme, daß der schwere HJ allen H_2 ins Reaktionsgefäß drängt, kommt es im letzteren zu einem H_2-Druck von beiläufig 3 mm. Die prozentuale Unsicherheit dieses Drucks wird kaum 20%, also die absolute kaum 0,6 mm erreichen.

6. Die Belastungsschwankungen der Lampe betrugen höchstens 0,3%, so daß die Intensitätsschwankungen gleichfalls gering gewesen sind. Doch verringerte sich die Helligkeit der Lampe selbst, teils durch langsames Trübwerden des Quarzes der Lampe, teils durch Verschmutzen des Hg; dieser Fehler ist durch Vergleichsversuche ausgeschieden worden (vgl. W. W. Coblentz, The decrease in ultra-violet and total radiation with usage of quartz mercury vapor lamps. Journ. Amer. Chem. Soc. **43**. 1921). Schwankungen der Bestrahlungsrichtung — Leuchtrohr senkrecht zur Gefäßfläche — wurden durch eine Visiervorrichtung vermieden.

7. Der Dunkelraum des Reaktionsgefäßes betrug 1,53 ccm von 70,78 ccm, war also mit 2% anzusetzen. Durch diesen Fehler kann also die Konstante höchstens um 2% zu klein werden. Eine Verdunkelung durch abgeschiedenes Jod war kaum anzunehmen, weil es sich nicht oder kaum auf der Lichtseite abschied. Das diffuse Licht, das bei den Hochtemperaturversuchen während des Auswechselns der Bäder die Zelle traf, war fast oder ganz wirkungslos; denn selbst die Wirkung der 1000kerzigen Lampe war gering.

8. Die Drucke sind bis auf 0,2 mm, die Volumina auf 0,01 ccm, die Temperaturen auf $^1/_{10}{}^0$ genau gemessen.

9. Die Ablesezeiten ließen sich auf 5 sec angegeben, obschon die Rennuhr $^1/_5$ sec noch festzustellen erlaubte. Doch ist die Übereinstimmung von Sollzeit und Ablesezeit nicht über 5 sec zu bringen gewesen.

E. Die Messungsergebnisse.

1. Messungen bei Zimmertemperatur.

Die Temperaturen T_2 und T_2' wurden rechts und links unmittelbar am Reaktionsgefäß gemessen, T_k im Mittelteil des Kreuzstücks und T_k' zwischen den Quecksilbersäulen des Manometers.

Die Zeiten sind in Minuten angegeben; die Drucke P_{mm} sind

die abgelesenen. p_{HJ}^k ist der berichtigte, wirkliche HJ-Druck. Daneben steht seine Abnahme in dem betreffenden Zeitraum.

Spannungen sind in Volt, Stromstärken in Ampere (Weber) angegeben, Konzentrationen in Mol/Liter.

Versuch 1.

Bar. std. b = 752,2 mm	T_k, T_k' = 18,87° C	Bestrahlungsdauer 140′
p' = 10,2 mm	T_s, T_s' = 18,77	n_{H_2} = 3,987·10⁻⁵ Mol
p_0 = 720,4 mm	T' = 17,2	n_{N_2} = 8,078·10⁻⁵ „
P_a = 498,5 mm	T_0 = 17,5	n_{HJ} = 181,7·10⁻⁵ „
p_{HJ} = 467,4 mm	T_1 = 18,35	C_{HJ_a} = 2567·10⁻⁵ Mol/Liter

Belichtungszeit z min	beob. P_{mm}	p_{HJ}^k	Δp_{HJ}^k
0	498,5	467,4	
9	498,5	467,4	0
15	497,9	466,1	1,3
21	496,6	463,3	2,8
26,5	495,2	460,3	3,0
32	493,9	457,5	2,8
38	492,0	453,4	4,1
44	490,9	451,0	2,4
51	489,3	447,5	3,5
58	487,5	443,6	3,9
65	485,0	438,1	5,5
70	483,2	434,2	3,9
77	481,7	430,3	3,9
84	479,6	426,4	3,9
91	477,5	421,8	4,6
97	475,9	418,3	3,5
106	474,3	414,8	3,5
115	471,3	408,3	6,5
121	469,8	405,0	3,3
128	466,9	398,7	6,3
134	464,9	394,3	4,4
140	463,2	390,6	3,7

Versuch 2.

b = 750,1 mm	T_k, T_k' = 19,5°	Bestrahlungsdauer 144,25′
p' = 10,0	T_s, T_s' = 19,17	n_{H_2} = 3,898·10⁻⁵ Mol
p_0 = 658,9	T' = 18,0	n_{N_2} = 4,891·10⁻⁵ „
P_a = 524,5	T_0 = 18,5	n_{HJ} = 194,98·10⁻⁵ „
p_{HJ} = 501,9	T_1 = 19,0	C_{HJ_a} = 2755·10⁻⁵ Mol/Liter

z	P_{mm}	p_{HJ}^k	Δp_{HJ}^k
0	524,5	501,9	
9	523,1	498,9	3,0
15	522,0	496,5	2,4
21	520,5	493,2	3,3
26,5	519,6	491,2	2,0
33,5	518,1	487,9	3,3
40,25	515,6	482,4	5,5
46,25	513,1	476,9	5,5
52,25	512,1	474,7	2,2

Versuch 2 (Fortsetzung).

z	P_{mm}	p^k_{HJ}	Δp^k_{HJ}
52,25	512,1	474,7	
59,75	510,0	470,1	4,6
66,25	508,6	467,1	3,0
73,25	506,7	463,0	4,1
80,25	504,7	458,6	4,4
87,25	502,5	453,8	4,8
93,25	501,0	450,5	3,3
100,75	498,9	445,9	4,6
107,25	496,7	441,1	4,8
115,25	494,4	436,1	5,0
115,25	491,9	430,6	5,5
115,25	490,3	427,1	3,5
123,25	488,5	423,2	3,9
130,25	486,7	419,3	3,9
137,25	484,0	413,4	5,9
144,25	482,4	409,9	3,5

Zwischen 107,25 und 115,25 war die Lichtquelle abgeblendet. Die Druckabnahme ist größer, als oben angegeben, weil die Blende nicht ganz lichtdicht war. Außerdem sank der Druck nach Verdunkelung immer etwas (0,3 mm in 10 Min.), um nach spätestens 30 Min. ganz konstant zu werden. Dies deutet auf kleine Temperaturdifferenzen vermöge Bestrahlung.

Versuch 3.

b	= 753,3 mm	T_k, T_k'	= 20,5°	Bestrahlungsdauer	158′
p'	= 10,7	T_s, T_s'	= 20,4	n_{H_2}	= $4{,}131 \cdot 10^{-5}$ Mol
p_0	= 819,6	T'	= 20,7	n_{N_2}	= $2{,}908 \cdot 10^{-5}$ "
P_a	= 739,2	T_0	= 20,8	n_{HJ}	= $278{,}8 \cdot 10^{-5}$ "
p_{HJ}	= 721,0	T_1	= 20,8	C_{HJ_a}	= $3932 \cdot 10^{-5}$ Mol/Liter

z	P_{mm}	p^k_{HJ}	Δp^k_{HJ}
0	739,2	721,0	
9	737,8	718,0	3,0
15	734,1	709,9	8,1
21	730,6	702,3	7,6
27,5	729,1	699,0	3,3
35,0	725,6	691,4	7,6
42,5	722,1	683,8	7,6
49,5	719,8	678,8	5,0
56,75	715,2	668,8	10,0
64,0	712,1	662,0	6,8
71,5	709,8	657,0	5,0
78,25	707,5	652,0	5,0
85,75	704,4	645,2	6,8
93,75	702,4	640,8	4,4
101,75	698,3	631,9	8,9
109,75	695,4	625,6	6,3
117,5	691,8	617,7	7,9
125,5	689,0	611,6	6,1
133,5	685,1	603,1	8,5
142,0	681,1	594,4	8,7
150,0	676,5	584,4	10,0
158,0	673,3	577,4	7,0

Versuch 4.

b = 753,0 mm	T_k, T_k' = 21,0°	Bestrahlungsdauer 401,5′
p' = 10,7	T_z, T_z' = 20,7	n_{H_2} = 4,144 · 10⁻⁵ Mol
p_0 = 716,2	T' = 19,8	n_{N_2} = 9,906 · 10⁻⁵ „
P_a = 442,6	T_0 = 20,1	n_{HJ} = 156,9 · 10⁻⁵ „
p_{HJ} = 407,0	T_1 = 21,0	C_{HJ} = 2221 · 10⁻⁵ Mol/Liter

z	P_{mm}	p^k_{HJ}	Δp^k_{HJ}
0	442,6	407,0	
9	442,0	405,7	1,3
17	440,8	403,1	2,6
24	439,2	399,6	3,5
31	437,4	395,7	3,9
39	435,3	391,1	4,6
46	432,5	385,0	6,1
53,5	430,3	380,2	4,8
60,0	428,5	376,3	3,9
67	426,1	371,1	5,2
74	424,0	366,5	4,6
80	422,5	363,2	3,3
86,5	420,2	358,2	5,0
93,5	418,7	354,9	3,3
101,0	415,9	348,8	6,1
108,5	414,1	344,9	3,9
115,5	412,0	340,3	4,6
122,5	409,6	335,1	5,2
129,5	408,2	332,1	3,0
147,25	403,3	321,5	10,6
154,25	401,7	318,0	3,5
160,75	400,3	315,0	3,0
168,25	398,5	311,1	3,9
175,25	396,3	306,3	4,8
182,25	394,5	302,4	3,9
189,25	393,0	299,1	3,3
196,75	391,3	295,4	3,7
204,25	389,3	291,0	4,4
214,25	381,1	273,1	17,9
221,25	376,5	263,1	10,0
228,25	369,8	248,5	14,6
235,75	363,3	234,3	14,2
241,75	358,3	223,4	10,9
241,75	357,5	221,7	1,7
241,75	357,0	220,6	1,1
241,75	356,7	220,0	0,6
241,75	356,7	220,0	0,0
248,75	350,5	206,5	13,5
254,75	345,8	196,2	10,3
262,25	341,8	187,5	8,7
269,25	336,2	175,3	12,2
276,25	331,2	164,4	10,9
283,25	325,5	152,0	12,4
350,25	293,3	81,8	7,2
357,0	292,3	79,6	2,2
364	291,2	77,2	2,4

Versuch 4 (Fortsetzung).

z	P_{mm}	p^k_{HJ}	Δp^k_{HJ}
364	291,2	77,2	
371	289,9	74,4	2,8
378	289,3	73,1	1,3
385,5	288,8	72,0	1,1
393,0	288,8	72,0	0,0
401,5	288,8	72,0	0,0

Zwischen 196,75 und 204,25 Minuten wurde die Lichtintensität geändert. Nach 235,75 Min. und 241,75 Min. ward die Lichtquelle abgeblendet, zwischen 283,25 und 350,25 Min. ununterbrochen belichtet.

Versuch 5.

b = 753,1 mm	T_k, T_k' = 20,7°	Bestrahlungsdauer 221′
p' = 8,6	T_n, T_s' = 20,3	n_{H_2} = 3,33 · 10^{-5} Mol
p_0 = 575,3	T' = 20	n_{N_2} = 10,065 · 10^{-5} „
P_a = 297,0	T_0 = 20,6	n_{HJ} = 101,2 · 10^{-5} „
p_{HJ} = 262,3	T_1 = 21	C_{HJ} = 1433 · 10^{-5} Mol/Liter

Mittlere Stromstärke = 3,65 Amp. Mittlere Spannung = 92 Volt.

z	P_{mm}	p^k_{HJ}	Δp^k_{HJ}
0	297,0	262,3	
9	290,0	247,0	15,3
14,5	286,0	238,3	8,7
20,5	281,0	227,4	10,9
27,5	273,5	211,0	16,4
33,0	268,9	201,0	10,0
39,0	263,1	188,4	12,6
44,0	258,9	179,2	9,2
50,5	252,9	166,1	13,1
56,25	248,8	157,2	8,9
63,25	243,3	145,2	12,0
70,75	236,3	129,9	15,3
77,75	231,4	119,3	10,6
85,75	225,7	106,9	12,4
94,75	220,9	96,4	10,5
101,75	215,9	85,5	10,9
109,5	211,6	76,1	9,4
117,5	207,1	66,3	9,8
126,5	203,4	58,2	8,1
133,5	200,5	51,9	6,3
141,5	197,5	45,1	6,8
148,5	195,8	41,6	3,5
156,5	194,2	38,1	3,5
164,5	192,5	34,4	3,7
172,5	191,6	32,4	2,0
181	190,6	30,2	2,2
183,25	190,1	29,1	1,1
197,75	189,7	28,3	0,8
205,75	189,1	27,0	1,3
214,5	188,6	25,9	1,1
223	188,6	25,9	0,1

Versuch 6.

b = 750,8 mm T_k, T_k' = 20,3° Bestrahlungsdauer 237,25′
p' = 12,1 T_s, T_s' = 20,2 n_{H_2} = 4,677·10⁻⁵ Mol
p_0 = 653,0 T' = 20,5 n_{N_2} = 6,235·10⁻⁵ „
P_a = 480,5 T_0 = 21,0 n_{HJ} = 174,49 ·10⁻⁵ „
p_{HJ} = 452,2 T_1 = 21,0 C_{HJ} = 2465,2 Mol/Liter

Mittlere Stromstärke 3,35
Mittlere Spannung 101

z	P_{mm}	p_{HJ}^k	Δp_{HJ}^k
0	480,5	452,2	17,2
9	472,6	435,0	19,4
16	463,7	415,6	12,4
21	458,0	403,2	16,1
27	450,6	387,1	22,5
34	440,3	364,6	17,0
40	432,5	347,6	19,4
47	423,6	328,2	19,4
54	414,7	308,8	16,8
61	407,0	292,0	18,5
68	398,5	273,5	16,1
74	391,1	257,4	18,5
81,5	382,6	238,9	17,7
89,0	374,5	221,2	18,3
96,5	366,1	202,9	16,1
105,5	358,7	186,8	16,8
112,5	351,0	170,0	14,0
119.5	344,6	156,0	16,8
127,0	336,9	139,2	15,0
134,0	330,0	124,2	14,0
141,5	323,6	110,2	14,6
149,5	316,9	95,6	11,3
157.75	311,7	84,3	10,9
165,75	306,7	73,4	8,7
173,75	302,7	64,7	8,1
181,75	299,0	58,6	6,3
189,75	296,1	52,3	4,6
197,25	294,0	47,7	3,5
205,25	292,4	44,2	3,0
213,25	291,0	41,2	2,0
220,75	290,1	39,2	1,1
229,25	289,6	38,1	0,4
237,25	289,4	33,7	

Versuch 7.

b = 752,5 mm T_k, T_k' = 21,0° Bestrahlungsdauer 150,5′
p' = 11,1 T_s, T_s' = 20,4 n_{H_2} = 4,289·10⁻⁵ Mol
p_0 = 616,6 T' = 20,6 n_{N_2} = 15,15 ·10⁻⁵ „
P_a = 197,3 T_0 = 21,4 n_{HJ} = 56,795·10⁻⁵ „
p_{HJ} = 147,0 T_1 = 20,8 C_{HJ} = 802,42·10⁻⁵ Mol/Liter

Mittlere Stromstärke 3,47
Mittlere Spannung 98

Versuch 7 (Fortsetzung).

z	P_{mm}	p^k_{HJ}	Δp^k_{HJ}
0	197,3	147,0	16,4
11	189,8	130,6	8,9
16	185,7	121,7	9,8
23	181,2	111,9	8,7
30	177,2	103,2	7,6
36,5	173,7	95,6	7,4
43,5	170,3	88,2	7,4
50,5	166,9	80,8	5,7
58,5	164,3	75,1	4,4
64,5	162,3	70,7	4,4
72,5	160,3	66,3	2,4
79,5	159,2	63,9	3,0
87,5	157,8	60,9	2,0
95,5	156,9	58,9	2,6
111,5	155,7	56,3	1,7
130,5	154,9	54,6	0,0
150,5	154,9	54,6	

Versuch 8.

b = 752,9 mm	T_k, T_k' = 20,6°	Bestrahlungsdauer 250,25′
p' = 12,1	T_z, T_z' = 20,3	n_{H_2} = 4,685 · 10^{-5} Mol
p_0 = 605,5	T' = 20	n_{N_2} = 7,306 · 10^{-5} „
P_a = 403,7	T_0 = 20,6	n_{HJ} = 144,05 · 10^{-5} „
p_{HJ} = 372,7	T_1 = 20,3	C_{HJ} = 2035 · 10^{-6} Mol/Liter

z	P_{mm}	p^k_{HJ}	Δp^k_{HJ}
0	403,7	372,7	21,4
9	393,9	351,3	12,6
14,75	388,1	358,7	16,6
21,25	380,5	322,1	17,4
28,75	372,5	304,7	74,1
64,25	338,5	230,6	13,7
70,75	332,2	216,9	16,4
78,50	324,7	200,5	12,4
85,50	319,0	188,1	14,6
93,0	312,3	173,5	15,5
100,5	305,2	158,0	12,2
107,5	299,6	145,8	11,8
114,5	294,2	134,0	13,1
122,0	288,2	120,9	12,0
130,25	282,7	108,9	11,8
138,5	277,3	97,1	11,3
147,0	272,1	85,8	9,8
155,5	267,6	76,0	8,5
163,5	263,7	67,5	9,2
172,0	259,5	58,3	6,1
180,25	256,7	52,2	7,4
188,75	253,3	44,8	3,9
196,75	251,5	40,9	2,8
204,0	250,2	38,1	3,7
220,75	248,5	34,4	5,7
235,25	245,9	28,7	0,0
255,25	245,9	28,7	

Versuch 9.

b = 750,0 mm	T_k, T_k' = 21,1°	Bestrahlungsdauer 138,5′
p' = 12,8	T_s, T_s' = 20,5	n_{H_2} = 4,946·10⁻⁵ Mol
p_0 = 621,1	T' = 20,6	n_{N_2} = 14,18 ·10⁻⁵ „
P_a = 228,3	T_0 = 21,5	n_{HJ} = 68,96 ·10⁻⁵ „
p_{HJ} = 178,7	T_1 = 21,0	C_{HJ} = 974,3·10⁻⁵ Mol/Liter

Stromstärke Mittel 3,6
Spannung Mittel 93

z	P_{mm}	p^k_{HJ}	Δp^k_{HJ}
0	228,3	178,7	12,2
9	222,7	166,5	12,4
16,5	217,0	154,1	10,3
24,0	212,3	143,8	13,5
31,5	206,1	130,3	8,1
38,0	202,7	122,2	16,6
46,25	194,8	105,6	3,5
52,75	193,2	102,1	8,7
60,75	189,2	93,4	9,8
68,75	184,7	83,6	7,6
75,75	181,2	76,0	6,1
85,75	178,4	69,9	5,0
91,75	176,1	64,9	7,4
99,75	172,7	57,5	4,4
109,50	170,7	53,1	2,0
115,5	169,8	51,1	2,4
124,5	168,7	48,7	0,0
132,5	168,7	48,7	0,0
138,5	168,7	48,7	

2. Bestimmung der Reaktionsordnung.

Diese Messungen genügen zur Beantwortung der Frage nach der Reaktionsordnung. Bereits die Versuche 1—4 deuten durch die weitgehende Konstanz der HJ-Druckabnahmen innerhalb je eines Versuchs auf die nullte und damit nach Ausscheidung der Absorption auf die I. Ordnung. Man entnimmt dazu die Druckdifferenzen aus den Kurven, die den Umsatz gegen die Zeit enthalten, und dividiert diese Differenzen durch den im betreffenden Zeitraum (hier stets 10′) gerade herrschenden mittleren HJ-Druck (k_1 I. Ordnung) oder durch sein Quadrat (k_2 II. Ordnung). So erhält man die folgenden Tafeln. k_1 ist mit 10^5 multipliziert, k_2 mit 10^7 multipliziert.

Versuch 5			Versuch 6			Versuch 7			Versuch 8			Versuch 9		
P^k_{HJ}	k_1	k_2	P^k_{HJ}	k_1	k_2	P^k_{HJ}	k_1	k_2	P^k_{HJ}	k_1	k_2	P^k_{HJ}	k_1	k_2
			452,2	534	116									
			428,5	572	133									
			404,0	607	150									
			379,5	632	167				372,7	582	156			
			355,5	689	194				351,0	621	177			
			331,0	725	219				329,2	644	196			
			307,0	782	255				308,0	708	230			
			283,0	795	281				286,2	678	237			
262,3	546	208	260,5	787	302				266,8	705	264			
248,0	726	293	240,0	896	373				248,0	726	293			
230,0	826	359							230,0	783	340			
211,0	829	393	218,5	915	419				212,0	826	389			
193,5	904	467	198,5	1020	515				194,5	900	463			
176,0	994	565	178,2	1077	605				177,0	949	536	178,7	767	429
158,5	978	617	159,0	1160	732				160,2	1010	631	165,0	849	514
143,0	979	685	141,5	1170	824	147,0	939	639	144,0	972	675	151,0	927	614
129,0	1087	841	125,0	1120	896	133,2	1006	755	130,0	962	740	137,0	971	709
115,0	1087	945	111,0	1000	909	119,8	1110	927	117,5	979	833	123,7	962	778
												111,8	966	864
102,5	1122	1094	100,0	950	950	106,5	986	926	106,0	1038	979	101,0	1089	1078
91,0	1154	1208	90,5	807	891	96,0	938	977	95,0	926	975	90,0	889	988
			83,2	625	751	87,0	805	925	86,2	835	969	82,0	829	1013
80,5	1118	1389	78,0	474	608	80,0	688	859	79,0	785	994			
71,5	1021	1428	74,3	310	417	74,5	537	721				75,2	758	1008
			72,0	181	251				72,8	728	1000			
			70,7	99	140	70,5	426	604						
			70,0	71	102									
			69,5	72	104							69,5	676	973
			69,0	29	42	67,5	356	527	67,5	548	812			
64,2	810	1263				65,1	246	378				64,8	617	953
						63,5	236	372	63,8	439	688			
						62,0	129	208	61,0	492	806	60,8	461	758
59,0	678	1149							58,0	173	297	58,0	397	684
55,0	546	992							57,0	176	308			
49,2	224	454												
48,1	229	475												
47,0	213	453												
46,0	174	378												
45,2	111	248												
44,7	157	350												

Bei allen diesen Versuchen geht die Konstante durch ein Maximum. Es wird von um so kleineren Werten aus und um so später erreicht, je höher die Konzentration des HJ beim Versuch anfangs ist. Fast konstant ist k_1 im Anfang von Versuch 7. Der Betrag der Maxima ist immer ungefähr derselbe k_1 = rund 10^{-2} min^{-1} = $1{,}7 \cdot 10^{-4}$ sec^{-1}, 500mal so groß als Hr. Bodenstein im Sonnenlicht in Glasgefäßen beobachtet hatte. Die Konstante II. Ordnung steigt noch steiler an. Man hat auf eine unter die erste herabgesetzte Reaktionsordnung zu schließen, wie sie durch merkliche

Absorption des wirksamen Lichts bedingt wird, also darauf, daß bei den gewählten Versuchsbedingungen bis zur Zeit konstanter Konstanten nur ein mäßiger oder kleiner Bruchteil des wirksamen Lichts hinter der Zelle austritt. Bei den folgenden Versuchen ward die Temperatur in der Nähe des Reaktionsgefäßes mit größerer Genauigkeit verfolgt, weil sie sich da wegen Jahreszeit usf. nicht mehr konstant hielt. Um vergleichbare Ergebnisse zu erhalten, wurden die Drucke auf die angenommene Temperatur 0^0 des Reaktionsgefäßes umgerechnet (Index 0; die anderen Größen, auch T_0 und p_0, behalten ihre alte Bedeutung).

Versuch 10.

b = 740,0 mm	T_k, T_k' = 13,3	Bestrahlungsdauer 445,85′
p' = 7,2	T_z steigt von 12,5 bis 18°	n_{H_2} = 2,861 · 10^{-5} Mol
p_0 = 695,8	T' = 12,5	n_{N_2} = 0,917 · 10^{-5} „
P_a = 720,5 bei 12,5°	T_0 = 13,6	n_{HJ} = 283,74 · 10^{-5} „
p_{HJ} = 683,1 auf 0° ber.	T_1 = 12,6	C_{HJ} = 4008,8 · 10^{-5} Mol/Liter

Mittlere Stromstärke 3,45, Mittlere Spannung 96 } Lampenabstand 15 cm

z	P	T_z	P_0	ΔP_0	p^k_{0HJ}	$\Delta^k p_{0HJ}$	$k_I \cdot 10^6$
0	720,5	12,5	689,0		683,1		
9	714,3	13,2	681,4	7,6	666,5	16,62	273
15	709,7	13,8	675,6	5,8	653,8	12,7	320
22	704,3	14,4	669,0	6,6	639,4	14,4	319
28,25	698,7	14,8	662,8	6,2	625,8	13,6	345
35,15	694,1	15,1	657,7	5,1	614,6	11,2	262
52,15	680,4	15,8	643,2	14,5	582,9	31,7	311
58,65	675,2	15,9	638,1	5,1	571,7	11,2	299
75,65	661,7	16,2	624,6	13,5	542,2	29,5	311
82,65	654,8	16,2	618,2	6,4	528,2	14,0	374
98,65	645,2	16,3	608,9	9,3	507,9	20,3	245
104,65	640,3	16,3	604,2	4,7	497,6	10,3	342
122,15	626,1	16,6	590,2	14,8	467,0	30,6	362
129,4	620,3	16,7	584,4	5,8	454,3	12,7	381
144,65	607,4	16,9	572,1	12,3	427,4	26,9	400
151,9	602,2	17,0	566,9	5,2	416,0	11,4	368
169,4	592,0	17,2	557,0	9,9	394,3	21,7	305
185,4	575,7	17,4	545,0	12,0	368,0	26,3	432
204,4	566,6	17,4	532,7	12,3	341,1	26,9	399
222,4	553,8	17,6	520,3	12,4	314,0	27,1	460
237,15	543,4	17,7	510,3	10,0	292,1	21,9	490
265,15	524,6	17,8	492,5	17,8	253,2	38,9	509
282,65	512,5	17,9	481,0	11,5	228,0	25,2	600
310,65	494,2	18,0	463,7	17,3	190,2	37,8	646
328,35	484,7	17,9	454,9	8,8	171,0	19,2	601
356,85	469,3	17,7	440,7	14,2	139,5	31,5	713
384,35	455,7	17,7	428,0	12,7	111,7	27,8	804
410,85	445,2	17,8	418,0	10,0	89,8	21,9	827
428,85	438,9	17,8	412,1	5,9	76,9	12,9	861
445,85	434,3	17,8	407,7	4,4	67,3	9,6	784

Versuch 11.

b = 743,6 mm
p' = 8,1 „
p_0 = 752,7 „
P_a = 598,7 „ bei 14,7°
p_{HJ} = 547,3 „ auf 0° ber.

T_k, T_k' = 14,2°
T_s steigt von 14,7 auf 19°
T' = 14,5°
T_0 = 14,7
T_1 = 14,4

Bestrahlungsdauer 657′
n_{H_2} = $3{,}196 \cdot 10^{-5}$ Mol
n_{N_2} = $5{,}692 \cdot 10^{-5}$ „
n_{HJ} = $227{,}3 \cdot 10^{-5}$ „
C_{HJ} = $3212 \cdot 10^{-5}$ Mol/Liter

Mittlere Stromstärke 3,7
Mittlere Spannung 100 } Lampenabstand 18 cm

Bis zur 65 Minute war eine Wasserstoffkammer zwischen Lichtquelle und Zelle gesetzt.

z	P	T_s	P_0	ΔP_0	p^k_{0HJ}	Δp^k_{0HJ}	C_{HJ}	$k_I\,10^5$
0	598,7	14,7	568,1	6,7	547,3	14,7	3212	136
20	592,0	14,9	561,4	6,2	532,6	13,6	3126	136
39	586,1	15,1	555,2	2,7	519,0	5,9	3046	158
46,25	583,3	15,2	552,5	10,9	513,1	23,8	3011	254
65	574,5	16,6	541,6	12,4	489,3	27,1	2871	335
82	562,9	17,4	529,2	14,1	462,2	30,8	2712	383
100	548,3	17,6	515,1	12,9	431,4	28,2	2532	376
118	535,5	18,1	502,2	15,0	403,2	32,8	2366	471
136	520,1	18,5	487,2	158,7	370,4	347,1	2174	340
657	351,4	19,0	328,5		23,3		136,7	

Eine Wirkung der Wasserstoffschicht, die doch weit dicker und dichter ist als die im Reaktionsgefäß, läßt sich, wie zu erwarten war, nicht feststellen.

Die nächsten Versuche wandten sich den „End“gemischen zu, die bisher erhalten wurden. Es war zweifelhaft geblieben, ob der zeitlich konstante Restdruck bei ihnen nur einem Erlahmen der Reaktion oder einem echten Lichtgleichgewicht, also der erstarkten Gegenreaktion, oder endlich der Undefiniertheit des aus dem Entwicklungskolben stammenden H_2-Drucks, der alsdann bei der Berechnung immer erheblich unterschätzt worden wäre, sein Dasein verdankt.

Versuch 12.

b = 744,3
p_{H_2} = 209,5
p_{HJ} = 83,1

T = 12,5
T = 12,3

Stromstärke 3,47
Spannung 95
T_k, T_k' = 15,0
Lampenabstand 15 cm

C_{H_2} = $1177 \cdot 10^{-5}$ Mol/Liter
C_{HJ} = $466{,}6 \cdot 10^{-5}$ „
Etwa Gleichgewichtsgemisch von Versuch 8 entsprechende Zusammensetzung

z	P	T_s	P_0	ΔP_0	$p^{k\,0}_{HJ}$	$\Delta p^{k\,0}_{HJ}$	C_{HJ}	$k_I \cdot 10^5$
0	292,6	12,5	279,8	9,3	79,5	20,3	466,6	1010
29	284,8	14,4	270,5	11,5	59,2	25,2	347,5	345
87	274,0	15,8	259,0	2,7	34,0	5,9	199,5	1120
104	271,9	16,7	256,3	5,7	28,1	12,5	164,9	984
186	266,8	17,7	250,6		15,6		91,55	

Versuch 13.

$b = 738,2$
$p_{H_2} = 216,1$ $T = 12,5$
$p_{HJ} = 84,7$ $T = 13,0$

Stromstärke 3,5
Spannung 91
$T_k, T_k' = 14,0^0$
Lampenabstand 18 cm

$C_{H_2} = 1211 \cdot 10^{-5}$ Mol/Liter
$C_{HJ} = 474,8 \cdot 10^{-5}$ „
Etwa Gleichgewichtsgemisch von Versuch 6 entsprechend

z	P	T_s	P_0	ΔP_0	$p_{HJ}^{k\,0}$	$\Delta p_{HJ}^{k\,0}$	C_{HJ}	$k_I 10^5$
0	300,8	13,0	287,2	9,1	80,9	19,9	474,8	700
40	294,0	15,6	278,1	17,5	61,0	38,3	358,0	1066
126	276,7	16,9	260,6		22,7		133,2	

Versuch 14.

$b = 738,5$
$p_{H_2} = 322,5$ $T = 13,2$
$p_{HJ} = 98,2$ $T = 13,0$

Stromstärke 3,49
Spannung 93
$T_k, T_k' = 15,5^0$
Lampenabstand 18 cm

$C_{H_2} = 180,5 \cdot 10^{-5}$ Mol/Liter
$C_{HJ} = 55,1 \cdot 10^{-5}$ „
Etwa Gleichgewichtsgemisch von Versuch 10

z	P	T_s	P_0	ΔP_0	$p_{HJ}^{k\,0}$	$\Delta p_{HJ}^{k\,0}$	C_{HJ}	$k_I \cdot 10^5$
0	420,7	13,2	401,3	10,1	93,7	22,1	550,1	836
32	411,6	14,3	391,2	10,0	71,6	21,9	422,5	860
70	403,1	15,7	381,2	6,9	49,7	15,1	291,7	944
108	396,6	16,3	374,3	4,8	34,6	10,5	203,1	813
152	392,2	16,8	369,5	2,4	24,1	5,2	141,45	576
194	390,1	17,1	367,1		18,9		111,0	

Versuch 15.

$b = 738,7$
$p_{H_2} = 248,2$ $T = 13,5$
$p_{HJ} = 82,1$ $T = 13,4$

Stromstärke 3,48
Spannung 96
$T_k, T_k' = 15,2^0$
Lampenabstand 18 cm

$C_{H_2} = 114,1 \cdot 10^{-5}$ Mol/Liter
$C_{HJ} = 45,93 \cdot 10^{-5}$ „
Etwa Gleichgewichtsgemisch von Versuch 11

z	P	T_s	P_0	ΔP_0	p_{HJ}^0	Δp_{HJ}^0	C_{HJ}	$k_I \cdot 10^5$
0	330,3	13,5	314,8	12,1	78,25	26,5	459,3	927
44	318,6	14,3	302,7	7,2	51,8	15,7	304,0	939
82	311,8	15,1	295,5	6,3	36,1	13,8	211,9	1190
138	305,8	15,7	289,2	2,5	22,3	5,7	130,9	769
176	305,0	16,2	286,7		16,6		97,43	

Versuch 16.

$b = 738,9$
$n_{H_2} = 2,983 \cdot 10^{-5}$ Mol
$n_{N_2} = 1,103 \cdot 10^{-5}$ „
$n_{HJ} = 165,3 \cdot 10^{-5}$ „

$p' = 7,6$
$p_0 = 396,0$
$p_1 = 426,0$
$p_{0\,HJ} = 398,2$

$T' = 16,0$
$T_0 = 16,5$
$T_1 = 16,0$
$T_k\, T_k' = 15,6$

Dauer 843,5′
Stromstärke 3,48
Spannung 93
Abstand 15 cm

Versuch 16 (Fortsetzung).

z	P	T_s	P_0	ΔP_0	p^k_{0HJ}	Δp^k_{0HJ}	C_{HJ}	$k_I \cdot 10^5$
0	426,0	16,0	402,4	9,0	398,2	19,7	2336	267
19	419,8	18,3	393,4	13,7	378,5	30,0	2221	471
36,5	406,7	19,4	379,7	12,7	348,5	27,8	2045	461
54,5	394,1	20,2	367,0	12,0	320,7	26,2	1882	532
70,5	381,7	20,6	355,0	26,7	294,5	58,4	1728	579
108,5	353,6	21,1	328,3	14,0	236,1	30,6	1386	729
127,5	338,8	21,3	314,3	16,6	205,5	36,3	1206	745
153,5	321,2	21,6	297,7	11,2	169,2	24,5	993	555
171,5	309,2	21,7	286,5	57,7	144,7	126,2	849,2	230
843,5	247,4	22,2	228,8		18,5		108,6	

Versuch 17.

$b = 748,2$ $p' = 9,1$ $T' = 18,0$ Dauer 115,5′
$n_{H_2} = 3,548 \cdot 10^{-5}$ Mol $p_0 = 534,3$ $T_0 = 18,5$ Stromstärke 3,48
$n_{N_2} = 7,195 \cdot 10^{-5}$ „ $p_1 = 554,0$ $T_1 = 18,0$ Spannung 91
$n_{HJ} = 213,2 \cdot 10^{-5}$ „ $p_{0HJ} = 513,2$ $T_k, T_k' = 17,5$ Abstand 17,5 cm

z	P	T_s	P_0	ΔP_0	p^k_{0HJ}	Δp^k_{0HJ}	C_{HJ}	$k_I \cdot 10^5$
0	554,0	18,0	519,8	17,3	513,2	37,8	3012	255
30	540,2	20,4	502,5	10,2	475,4	22,3	2790	291
46,5	530,1	21,0	492,3	12,8	453,1	28,0	2659	375
63,5	516,9	21,3	479,5	10,5	425,1	23,0	2495	327
80,5	505,7	21,4	469,0	15,7	402,1	34,3	2360	495
98,5	489,1	21,6	453,3	8,3	367,8	18,2	2158	298
115,5	480,0	21,5	445,0		349,6		2052	

Versuch 18.

$b = 746,8$
$p' = 7,6$ $T_k, T_k' = 19,5$ $n_{H_2} = 2,978 \cdot 10^{-5}$ Mol
$p_0 = 625,3$ $T' = 16,4$ $n_{N_2} = 7,448 \cdot 10^{-5}$ „
$p_1 = 422,1$ $T_0 = 18,4$ $n_{HJ} = 154,7 \cdot 10^{-5}$ „
$p_{0HJ} = 367,4$ Abstand 17,5 cm $C_{HJ} = 2156 \cdot 10^{-5}$ Mol/Liter

Mittlere Stromstärke 3,47
Mittlere Spannung 90 Volt

Von $t = 95$—163 und 282—347 steht das Luftfilter zwischen Lichtquelle und Reaktionsgefäß, von $t = 163$—282 das Wasserstoffilter.

$k_I \cdot 10^5$	z	P	T_s	P_0	ΔP_0	p^k_{0HJ}	Δp^k_{0HJ}	C_{HJ}
313	0	422,1	16,5	398,1	14,6	367,4	31,9	2156,2
472	29	411,7	20,1	383,5	11,8	335,5	25,8	1969,0
450	46	400,6	21,2	371,7	10,4	309,7	22,7	1817,5
553	63	390,0	21,7	361,3	11,8	287,0	25,8	1684,5
	80	377,9	22,2	349,5		261,2		1533,0

Versuch 18 (Fortsetzung).

$k_I \cdot 10^5$	z	P	T_s	P_0	ΔP_0	$p^k_{0\,HJ}$	$\Delta p^k_{0\,HJ}$	C_{HJ}
512	80	377,9	22,2	349,5	8,7	261,2	19,3	1533,0
Mittel 270 Luft { 353	95	366,9	20,9	340,8	6,8	241,9	14,9	1419,7
197	113	358,9	20,4	334,0	3,0	227,0	6,6	1332,3
236	128	355,6	20,3	331,0	4,2	220,4	9,2	1293,5
294 }	146	351,4	20,6	326,8	4,7	211,2	10,3	1239,5
250 H_2 { 251	163	346,9	21,0	322,1	7,1	200,9	15,5	1179,1
215	195	339,9	21,6	315,0	6,5	185,4	14,2	1088,2
286	232	333,6	22,3	308,5	3,3	171,2	7,2	1004,8
242	247	330,3	22,5	305,2	3,0	164,0	6,6	962,6
253 }	264	327,1	22,5	302,2	3,2	157,4	7,0	923,8
381	282	323,9	22,8	299,0	3,2	150,4	7,0	882,7
408	294,5	320,6	22,9	295,8	3,9	143,4	8,5	841,7
362	311,5	316,1	22,7	291,9	3,9	134,9	8,5	791,8
335	329,5	311,5	22,3	288,0	3,4	126,4	7,4	741,8
522	347,5	307,5	22,0	284,6	4,6	119,0	10,1	698,4
852	364,5	303,6	23,0	280,0	7,5	108,9	16,4	639,2
670	382,5	295,9	23,5	272,5	4,8	92,5	10,5	542,9
1131	400,0	291,0	23,7	267,7	6,6	82,0	14,4	481,5
951	417,0	283,7	23,7	261,1	4,6	67,6	10,1	396,5
940	434	278,6	23,6	256,5	3,9	57,5	8,5	337,5
1061	451	274,3	23,5	252,6	3,7	49,9	8,1	287,6
	468	270,3	23,5	248,9		40,9		240,05

Versuch 19.

b = 740,9
p' = 7,0
p_0 = 535,9
p_1 = 556,2
$p_{0\,HJ}$ = 516,3

T_k, T_k' = 21,0
T' = 17,7
T_0 = 18,0
Abstand 17,5 cm

n_{H_2} = $2{,}731 \cdot 10^{-5}$ Mol
n_{N_2} = $0{,}74 \cdot 10^{-5}$ „
n_{HJ} = $214{,}5 \cdot 10^{-5}$ „
C_{HJ} = $3030 \cdot 10^{-5}$ Mol/Liter

Mittlere Stromstärke 3,45
Mittlere Spannung 93

Von t = 213,5—276,0 Luftfilter.
276,0—376,2 Joddampffilter
69 —147,5 Neonbogenlampe von der einen, Hg-Lampe von der andern Seite des Reaktionsgefäßes her einstrahlend.

z	P	T_s	P_0	ΔP_0	$p^k_{0\,HJ}$	$\Delta p^k_{0\,HJ}$	C_{HJ}	$k_I \cdot 10^5$
0	556,2	18,4	521,3	14,1	516,3	30,8	3030×10^{-5}	318
19	545,4	20,6	507,2	14,6	485,5	31,9	2850	399
36	532,6	22,2	492,6	12,5	453,6	27,3	2662,3	345
54	520,2	22,8	480,1	8,6	426,3	18,8	2502	300
69	510,7	22,7	471,5	8,8	407,5	19,2	2392	371 }
82	502,2	23,3	462,7	10,6	388,3	23,2	2279	373
98,5	492,3	24,3	452,1	12,1	365,1	26,5	2143	443 } 401 Neon
115,5	480,2	25,0	440,0	10,0	338,6	21,9	1987	418
131,5	470,3	25,6	430,0	9,0	316,7	19,7	1859	401 }
147,5	461,1	26,0	421,0	10,1	297,0	22,1	1743	455 } Mittel
164,5	449,7	25,8	410,9	11,1	274,9	24,3	1613,5	578 } 473 ohne
180,5	437,0	25,4	399,8	13,7	250,6	30,0	1471	386 }
213,5	418,4	22,9	386,1		220,6		1295	

Versuch 19 (Fortsetzung).

z	P	T_z	P_0	ΔP_0	$p^k_{0\,HJ}$	$\Delta p^k_{0\,HJ}$	C_{HJ}	$k_I \cdot 10^{-5}$
213,5	418,4	22,9	386,1	4,4	220,6	9,6	1295	403
224,5	412,7	22,2	381,7	5,4	211,0	11,8	1238	319 } 352 Luft
242,5	406,7	22,1	376,3	4,3	199,2	9,4	1169	284
259,5	402,2	22,2	372,0	5,6	189,8	12,2	1114	402
276	396,2	22,2	366,4	6,2	177,6	13,6	1042	279
304,5	389,2	22,0	360,2	4,1	164,0	9,0	962,6	353 } 447 Jod
320,5	384,5	21,8	356,1	7,6	155,0	16,6	909,7	708
330,5	376,2	21,7	348,5		138,4		812,3	

Versuch 20.

$b = 743{,}4$		
$p' = 6{,}5$	$T_k, T_k' = 20{,}8$	$n_{H_2} = 2{,}515 \cdot 10^{-5}$ Mol
$p_0 = 619{,}5$	$T' = 20{,}0$	$n_{N_2} = 0{,}304 \cdot 10^{-5}$ „
$p_1 = 627{,}9$	$T_0 = 23{,}4$	$n_{HJ} = 239{,}8 \cdot 10^{-5}$ „
$p_{0\,HJ} = 577{,}3$	Abstand 17,5 cm	$C_{HJ} = 3388 \cdot 10^{-5}$ Mol/Liter

Mittlere Stromstärke 3,46
Mittlere Spannung 95

Von $t =$ 99 —181,5 und 335,5—364,5 Luftfilter
181,5—264,5 Joddampffilter (von Jodkristallen in Zimmertemperatur)

z	P	T_z	P_0	ΔP_0	$p^k_{0\,HJ}$	$\Delta p^k_{0\,HJ}$	C_{HJ}	$k_I \cdot 10^5$
0	627,9	20,3	584,1	23,0	577,3	50,3	3387,8	227
40	608,3	23,0	561,1	21,2	527,0	46,4	3093,0	368
65	587,1	23,9	539,9	15,2	480,6	33,2	2820,7	421
82	571,6	24,4	524,7	14,0	447,4	30,6	2625,8	417
99	557,3	24,9	510,7	10,1	416,8	22,1	2446,3	363
114	543,9	23,6	500,6	8,2	394,7	17,9	2316,5	258
132	533,3	22,8	492,4	5,9	376,8	12,9	2211,5	240 } Luftfilter 256
146,5	526,4	22,4	486,5	5,8	363,9	12,7	2135,8	209
163,5	519,7	22,2	480,7	5,9	351,2	12,9	2061,2	208
181,5	513,0	22,0	474,8	3,8	338,3	8,3	1985,5	207
193,5	508,6	21,8	471,0	6,0	330,0	13,1	1937	225
211,5	501,9	21,7	465,0	4,5	316,9	9,8	1860	185 } Joddampf 205
228,5	497,1	21,7	460,5	5,3	307,1	11,6	1802,4	214
246,5	491,5	21,8	455,2	4,6	295,5	10,1	1734,3	193
264,5	486,6	21,8	450,6	5,8	285,4	12,7	1675	268
281,5	482,4	23,1	444,8	9,3	272,7	20,3	1600,5	430
299,5	473,9	24,1	435,5	11,0	252,4	24,1	1481,3	557
317,5	462,6	24,5	424,5	10,2	228,3	22,3	1340	569
335,5	451,9	24,8	414,3	8,0	206,0	17,5	1209	591
350,5	440,6	23,1	406,6	5,3	188,5	11,6	1106,3	453 } Luftfilter
364,5	433,9	22,4	401,0	4,8	176,9	10,5	1038,2	360
381,5	430,1	23,4	396,2		166,4		976,6	

Aus diesen Versuchen geht die Belanglosigkeit der Absorption der Strahlung in Luft oder Wasserstoff und der nur wenig schwächende Einfluß des Joddampffilters unzweifelhaft hervor. Ebenso auch die Wirkungslosigkeit des Neonlichts, die angesichts seiner

Zusammensetzung und geringen Energiestromstärke, sowie seiner äußerst geringen Absorption im HJ nicht wunder nimmt.

Die weiteren Versuche sind bei der höheren Temperatur angestellt, dazwischen sind Vergleichsversuche bei Zimmertemperatur eingeschoben.

Die Reduktion der Drucke auf 0° des Reaktionsgefäßes ist auch hier durchgeführt. Die Temperaturdifferenz zwischen Kreuzstück und Reaktionsgefäß beträgt jetzt 15—20° (wegen des Eisbads), ist aber für die Berechnung nicht in Rücksicht gezogen; vielmehr wurde für das Ganze die Temperatur des Reaktionsgefäßes eingesetzt. Dadurch wird an den diesem Fehler proportionalen Zahlen eine Abweichung im Betrag von etwa 1 % bedingt. Denn die absolute Temperatur ist um 5—8 % am Kreuzstück zu tief gegriffen, und sein Volumen macht etwa $^1/_{10}$ des Reaktionsgefäßvolumens aus.

Versuch 21.

b = 748,2
p' = 6,3
p_{00} = 689,1
p_{10} = 654,6
$p_{0\,HJ}$ = 645,1

T_k, T_k' = 20,5
T' = 1,0
Abstand 16 cm

n_{H_2} = 2,607 · 10^{-5} Mol
n_{N_2} = 1,341 · 19^{-5} „
n_{HJ} = 267,9 · 10^{-5} „
C_{HJ} = 3786 · 10^{-5} Mol/Liter

Mittlere Stromstärke 3,5
Mittlere Spannung 92

z	P_0	$\varDelta P_0$	p_{0HJ}	$\varDelta p_{0HJ}$	C_{HJ}	$p^k_{0\,HJ}$	$\varDelta p^k_{0\,HJ}$	$k_I \cdot 10^5$
0	654,6	65,0	645,1	130,0	3786	645,1	142,2	225
110	589,6	35,2	515,1	70,4	2951	502,9	77,0	195
195	554,4	21,5	444,7	43,0	2500	425,9	47,3	117
295	532,9	10,7	401,7	21,4	2222	378,6	23,4	70,1
386	522,2		380,3		2084	355,2		

Versuch 22.

b = 753,6
p' = 7,7
p_{00} = 527,4
p_{10} = 580,5
$p_{0\,HJ}$ = 578,3

T_k, T_k' = 20,8
T' = 19,3
Abstand 16 cm

n_{H_2} = 2,987 · 10^{-5} Mol
n_{N_2} = 2,066 · 10^{-5} „
n_{HJ} = 240,2 · 10^{-5} „
C_{HJ} = 3394 · 10^{-5} Mol/Liter

Mittlere Stromstärke 3,45
Mittlere Spannung 92

z	P_0	$\varDelta P_0$	p_{0HJ}	$\varDelta p_{0HJ}$	C_{HJ}	$p^k_{0\,HJ}$	$\varDelta p^k_{0\,HJ}$	$k_I \cdot 10^5$
0	580,5	42,1	578,3	84,2	3394	578,3	92,1	194
89	538,4	16,8	494,1	33,6	2853,5	486,2	36,8	88,9
150	521,6	11,9	460,5	23,8	2637,5	449,4	26,3	102
209	509,7	10,6	436,7	21,2	2483	423,1	23,2	97,2
267	499,1		415,5		2347	399,9		

Versuch 23.

$b = 761{,}8$
$p' = 7{,}3$
$p_{00} = 642{,}4$
$p_{10} = 277{,}4$
$p_{0\,HJ} = 236{,}4$

$T_k, T_k' = 19{,}3$
$T' = 17{,}5$
Abstand 16 cm

$n_{HJ} = 2{,}850 \cdot 10^{-5}$ Mol
$n_{N_2} = 14{,}2 \cdot 10^{-5}$ „
$n_{HJ} = 98{,}18 \cdot 10^{-5}$ „
$C_{HJ} = 1387 \cdot 10^{-5}$ Mol/Liter

Mittlere Stromstärke 3,49
Mittlere Spannung 92

An der Schattenseite und den Zylinderwänden im Gefäß befand sich ein Überzug von RbJ, aus Lösung erzeugt, zwecks Herabsetzung des Joddampfdrucks.

z	P_0	ΔP_0	p_{0HJ}	Δp_{0HJ}	C_{HJ}	$p^k_{0\,HJ}$	$\Delta p^k_{0\,HJ}$	$k_I \cdot 10^5$
0	277,4	26,8	236,4	53,6	1387	236,4	58,6	410
69	250,6	16,2	182,8	32,4	1043	177,8	35,4	369
129	234,4	14,4	150,4	28,8	834,6	142,4	31,5	415
189	220,0	10,3	121,6	20,6	650,9	110,9	22,5	377
249	209,7	9,1	101,0	18,2	518,8	88,4	19,9	396
313	200,6		82,8		402,0	68,5		

Versuch 24.

$b = 762{,}1$
$p' = 4{,}7$
$p_{00} = 418{,}6$
$p_{10} = 315{,}9$
$p_{0\,HJ} = 301{,}9$

$T_k, T_k' = 18{,}0$
$T' = 18{,}2$
Abstand 16 cm
RbJ-Belag

$n_{H_2} = 1{,}830 \cdot 10^{-5}$ Mol
$n_{N_2} = 3{,}996 \cdot 10^{-5}$ „
$n_{HJ} = 125{,}4 \cdot 10^{-5}$ „
$C_{HJ} = 1572 \cdot 10^{-5}$ Mol/Liter

Mittlere Stromstärke 3,47
Mittlere Spannung 92

z	P_0	ΔP_0	p_{0HJ}	Δp_{0HJ}	C_{HJ}	$p^k_{0\,HJ}$	$\Delta p^k_{0\,HJ}$	$k_I \cdot 10^5$
0	315,9	25,4	301,9	50,8	1771,9	301,9	55,6	303
67	290,5	7,0	251,1	14,0	1445,5	246,2	15,3	400
83	283,5	4,9	237,1	9,8	1355,7	231,0	10,7	296
99	278,6	5,5	227,3	11,0	1292,9	220,3	12,3	338
116	273,1	6,3	216,3	12,6	1220,8	208,0	13,8	403
133	266,8	4,3	203,7	8,6	1139,7	194,2	9,4	310
149	262,5	5,2	195,1	10,4	1084,5	184,8	11,4	374
166	257,3	5,7	184,7	11,4	1017,6	173,4	12,5	440
183	251,6	5,3	173,3	10,6	944,4	160,9	11,6	440
200	246,3	4,7	162,7	8,8	876,3	149,3	9,6	369
218	241,9	4,8	153,9	9,6	819,9	139,7	10,5	460
235	237,1	5,3	144,3	10,6	758,3	129,2	11,6	522
253	231,8	4,9	133,7	9,8	690,2	117,6	10,7	530
271	226,9	4,8	123,9	9,6	627,0	106,9	10,5	576
289	222,1	3,8	114,3	7,6	565,8	96,4	8,3	529
306	218,3	4,4	106,7	8,8	517,1	88,1	9,6	640
324	213,9	4,1	97,9	8,2	460,7	78,5	9,0	676
342	209,8	2,3	89,7	4,6	407,9	69,5	5,0	414
360	207,5		85,1		378,6	64,5		

Versuch 25.

b	$= 763{,}3$				
p'	$= 5{,}1$	T_k, T_k'	$= 19{,}2$	n_{H_2}	$= 1{,}983 \cdot 10^{-5}$ Mol
p_{00}	$= 596{,}3$	T'	$= 18{,}7$	n_{N_2}	$= 2{,}144 \cdot 10^{-5}$ „
p_{10}	$= 541{,}2$	Abstand	16 cm	n_{HJ}	$= 220{,}7 \cdot 10^{-5}$ „
$p_{0\,HJ}$	$= 531{,}3$	RbJ-Belag		C_{HJ}	$= 3118 \cdot 10^{-5}$ Mol/Liter

Mittlere Stromstärke 3,49

Mittlere Spannung 95

Bis $t = 146$ Zimmertemperatur, darauf Hochtemperatur

z	P_0	ΔP_0	p_{0HJ}	Δp_{0HJ}	C_{HJ}	p^k_{0HJ}	Δp^k_{0JH}	$k_I \cdot 10^5$
0	541,2		531,3		3118,5	531,3		
79	501,9	39,3	452,7	78,6	2613,5	445,3	86,0	223
96	491,9	10,0	432,7	20,0	2485,0	423,4	21,9	296
114	483,8	8,1	416,5	16,2	2381	405,7	17,7	237
130	475,9	7,9	400,7	15,8	2279,5	388,4	17,3	272
146	469,1	6,8	387,1	13,6	2192	373,5	14,9	244
205	448,1	21,0	345,1	42,0	1923	327,6	45,9	222
258	429,6	18,5	308,1	37,0	1685	287,1	40,5	249

Versuch 26.

b	$= 765{,}9$				
p'	$= 5{,}1$	T_k, T_k'	$= 19{,}0$	n_{H_2}	$= 1{,}988 \cdot 10^{-5}$ Mol
p_{00}	$= 509{,}1$	T'	$= 17{,}9$	n_{N_2}	$= 8{,}731 \cdot 10^{-5}$ „
p_{10}	$= 284{,}7$	Abstand	16 cm	n_{HJ}	$= 107{,}5 \cdot 10^{-5}$ „
$p_{0\,HJ}$	$= 258{,}9$	RbJ-Belag		C_{JH}	$= 1519 \cdot 10^{-5}$ Mol/Liter

Mittlere Stromstärke 3,35

Mittlere Spannung 98

z	P_0	ΔP_0	p_{0JH}	Δp_{0HJ}	C_{HJ}	p^k_{0HJ}	Δp^k_{0HJ}	$k_I \cdot 10^5$
0	284,7		258,9		1519	258,9		
39	264,3	20,4	218,1	40,8	1258	214,3	44,6	483
80	250,8	13,5	191,1	27,0	1084	184,8	29,5	240
124	235,4	15,4	160,3	30,8	886,8	151,1	33,7	456
168	222,1	13,3	133,7	26,6	774,7	132,0	29,1	451

Versuch 27.

b	$= 753{,}4$				
p'	$= 6{,}5$	T_k, T_k'	$= 18{,}2$		
p_{00}	$= 491{,}1$	T'	$= 14{,}6$	n_{H_2}	$= 2{,}563 \cdot 10^{-5}$ Mol
p_{10}	$= 482{,}0$	Abstand	16 cm	n_{N_2}	$= 0{,}444 \cdot 10^{-5}$ „
$p_{0\,HJ}$	$= 474{,}8$	RbJ-Belag		n_{HJ}	$= 197{,}2 \cdot 10^{-5}$ „

Mittlere Stromstärke 3,35

Mittlere Spannung 98

Bis $t = 87$ Zimmertemperatur, dann Hochtemperatur.

Versuch 27 (Fortsetzung).

z	P_0	ΔP_0	p_{0HJ}	Δp_{0HJ}	C_{HJ}	p^k_{0HJ}	Δp^k_{0HJ}	$k_I \cdot 10^5$
0	482,0	12,3	474,8	24,6	2786,8	474,8	26,9	305
19	469,7	7,8	450,2	15,6	2628,8	447,9	17,1	229
36	461,9	7,2	434,6	14,4	2528,5	430,8	15,8	220
53	454,7	7,2	420,2	14,4	2435,6	415,0	15,8	228
70	447,5	6,9	405,8	13,8	2343,0	399,2	15,1	227
87	440,6	21,2	392,0	42,4	2254,3	384,1	46,4	268
135	419,4	9,3	349,6	18,6	1982	337,7	20,3	258
159	410,1		331,0		1863	317,4		

Versuch 28.

b = 755,2 T_k, T_k' = 18,4
p_{10} = 236,7 Abstand 16 cm
p_{0HJ} = 221,1 CsJ-Belag
C_{HJ} = $1298 \cdot 10^{-5}$ Mol/Liter
Mittlere Stromstärke 3,36
Mittlere Spannung 98

z	P_0	ΔP_0	p^k_{0HJ}	Δp^k_{0HJ}	C_{HJ}	$k_I \cdot 10^5$
0	236,7	28,0	221,1	61,3	1298	424
76	208,7	13,5	159,8	29,5	937,9	422
124	195,2	9,5	130,3	20,8	764,8	434
164	185,7		109,5		642,7	

Versuch 29.

b = 758,4 T_k, T_k' = 19,5
p_{10} = 299,4 Abstand 16 cm
p_{0HJ} = 279,2 CsJ-Belag
C_{HJ} = $1638 \cdot 10^{-5}$ Mol/Liter Zimmertemperatur
Mittlere Stromstärke 3,46
Mittlere Spannung 93

z	P_0	ΔP_0	p^k_{0JH}	Δp^k_{0HJ}	C_{HJ}	$k_I \cdot 10^5$
0	299,4	20,4	279,2	45,8	1638,5	303
59	279,0	11,9	233,4	26,1	1370,0	370
91	267,1	11,2	207,3	24,5	1216,6	449
119	255,9	4,4	182,8	9,7	1072,8	419
132	251,5	5,9	173,1	13,0	1016,0	411
151	245,6		160,1		939,6	

Versuch 30.

b = 755,2 T_k, T_k' = 19,3 Mittlere Stromstärke 3,34
p_{10} = 392,7 Abstand 16 cm Mittlere Spannung 99
p_{0HJ} = 383,1 CsJ-Belag C_{HJ} = $2248 \cdot 10^{-5}$ Mol/Liter

Versuch 30 (Fortsetzung).

z	P_0	ΔP_0	p^k_{0HJ}	Δp^k_{0HJ}	C_{HJ}	$k_I \cdot 10^5$
0	392,7	20,1	383,1	44,3	2248	307
40	372,6	22,2	338,8	48,6	1988	316
89	350,4	15,0	290,2	32,9	1703	343
124	335,4	15,8	257,3	34,5	1510	334
167	319,6		222,8		1308	

Die folgenden Versuche sind auf Grad und Art der wirksamen Absorption wirksamen Lichts gerichtet und auf seine Variation durch Abstandsvergrößerung der Lichtquelle. Zur Anwendung kamen ferner:

Pd-Spiegel hinter dem Reaktionsgefäß,
Lichtfilter,
andere Lichtquelle (1000-Kerz.-Wotanlampe).

Der Pd-Spiegel ward außerhalb des Luftbads, 3 cm hinter der hinteren Planfläche des Reaktionsgefäßes aufgestellt. Diese Anordnung bedingte erhebliche Reflexionsverluste des Lichtstrahls beim zweimaligen Durchlaufen je zweier Bergkristallplatten; die Anordnung ist daher sehr wenig empfindlich gewesen. Immerhin wären große Mengen noch übrigen wirksamen Lichts nach einmaliger Durchlaufung der Zelle so nachzuweisen gewesen.

Versuch 31.

$b = 760,6$
$p' = 12,1$
$p_{00} = 625,2$
$p_{10} = 492,5$
$p_{0HJ} = 468,6$

$T_k, T_k' = 21,5$
$T' = 15,4$
Abstand 16 cm

$n_{H_2} = 4,758 \cdot 10^{-5}$ Mol
$n_{N_2} = 5,163 \cdot 10^{-5}$ „
$n_{HJ} = 194,6 \cdot 10^{-5}$ „
$C_{HJ} = 2750 \cdot 10^{-5}$ Mol/Liter

Mittlere Stromstärke 3,48
Mittlere Spannung 96

z	P_0	ΔP_0	p_{0HJ}	Δp_{0HJ}	C_{HJ}	Spiegel (S) eingeschaltet	p^k_{0HJ}	Δp^k_{0HJ}	$k_I \cdot 10^5$
0	492,5	11,4	468,6	22,8	2750,1		468,6	24,9	287
19	481,1	9,2	445,8	18,4	2604,1		443,7	20,1	290
35	471,9	9,0	427,4	18,0	2486,2		423,6	19,7	297
51	462,9	11,1	409,4	22,2	2370,5		403,9	24,3	365
68	451,8	10,0	387,2	20,0	2228		379,6	21,9	349
85	441,8	9,3	367,2	18,6	2099,4	S	357,7	20,3	365
101	432,5	9,9	348,6	19,8	1980,2	S	337,4	21,7	391
118	422,6	8,7	328,8	17,4	1852,9	S	315,7	19,0	365
135	413,9	9,1	311,4	18,2	1741,3	S	296,7	19,9	408
152	404,8	8,0	293,2	16,0	1624,5	S	276,8	17,5	384
169	396,8	9,1	277,2	18,2	1521,8		259,3	19,9	469
186	387,7		259,0		1405,1		239,4		

Versuch 31 (Fortsetzung).

z	P_0	ΔP_3	p_{0HJ}	Δp_{0HJ}	C_{HJ}	Spiegel (S) eingeschaltet	p^k_{0HJ}	Δp^k_{0HJ}	$k_I \cdot 10^5$
186	387,7	7,8	259,0	15,6	1405,1		239,4	17,1	463
202	379,9	7,3	243,4	14,6	1304,6		222,3	16,0	467
218	372,6	7,4	228,8	14,8	1210,8		206,3	16,2	481
235	365,2	7,8	214,0	15,6	1115,8		190,1	17,1	554
252	357,4	7,5	198,4	15,0	1015,4	S	173,0	16,4	585
269	349,9	7,3	183,4	14,6	919,1	S	156,6	16,0	633
286	342,6	6,7	168,8	13,4	825,2	S	140,6	14,7	650
303	335,9	25,3	155,4	50,6	738,9		125,9	55,3	908
365	310,6	6,3	104,8	12,6	414,35		70,6	13,8	1273
382	304,3	5,6	92,2	11,2	333,4	S	56,8	12,3	1427
399	298,7	3,6	81,0	7,2	261,2		44,5	7,9	1145
416	295,1	6,0	73,8	12,0	214,8		36,6	13,1	2425
434	289,1	3,5	61,8	7,0	137,9	S	23,5	7,7	2305
451	285,6	1,9	54,8	3,8	92,7		15,8	4,2	1702
469	283,7	2,2	51,0	4,4	68,1	S	11,6	4,8	2900
487	281,5		46,6		39,9		6,8		
		$\sum$ 211,0		$\sum$ 4,22,0					

Versuch 32.

$b = 763,5$
$p' = 5,3$
$p_{00} = 620,7$
$p_{10} = 298,4$
$p_{0HJ} = 263,2$

$T_k, T_k' = 18,3$
$T' = 16,2$
Abstand 16 cm

$n_{H_2} = 2,0878 \cdot 10^{-5}$ Mol
$n_{N_2} = 12,54 \cdot 10^{-5}$ „
$n_{HJ} = 109,3 \cdot 10^{-5}$ „
$C_{HJ} = 1545 \cdot 10^{-5}$ „

Mittlere Stromstärke 3,47
Mittlere Spannung 98

z	P_0	ΔP_0	p_{0HJ}	Δp_{0HJ}	C_{HJ}	Spiegel (S) eingeschaltet	p^k_{0HJ}	Δp^k_{0HJ}	$k_I \cdot 10^5$
0	298,4	13,1	263,2	26,2	1544,8	S	263,2	28,7	608
19	285,3	19,4	237,0	38,8	1376,3	S	234,5	42,4	552
55	265,9	9,0	198,2	18,0	1127,4	S	192,1	19,7	637
72	256,9	7,4	180,2	14,8	1011,8	S	172,4	16,2	580
89	249,5	8,4	165,4	16,8	916,8		156,2	18,4	737
106	241,1	7,0	148,6	14,0	808,8		137,8	15,3	692
123	234,1	6,1	134,6	12,2	719,0		122,5	13,3	676
140	228,0	6,3	122,4	12,6	641,0	S	109,2	13,8	793
157	221,7	16,9	109,8	33,8	560,0	S	95,4	37,0	802
217	204,8	3,5	76,0	7,0	342,0	S	58,4	7,7	942
232	201,3	1,1	69,0	2,2	297,6		50,7	2,4	269
250	200,2	0,0	66,8	0,0	283,5	S	48,3	0,0	0
267	200,2		66,8		283,5		48,3		
		$\sum$ 98,2		$\sum$ 196,4					

Versuch 33.

$b = 752,7$
$p' = 6,5$
$p_{00} = 483,2$
$p_{10} = 357,6$
$p_{0HJ} = 339,7$

$T_k, T_k' = 17,5$
$T' = 16,0$
Abstand variiert

$n_{H_2} = 2,551 \cdot 10^{-5}$ Mol
$n_{N_2} = 4,887 \cdot 10^{-5}$ „
$n_{HJ} = 141,1 \cdot 10^{-5}$ „
$C_{HJ} = 1994 \cdot 10^{-5}$ Mol/Liter

Mittlere Stromstärke 3,50
Mittlere Spannung 93

Versuch 33 (Fortsetzung).

z	P_0	ΔP_0	p^k_{0HJ}	Δp^k_{0HJ}	C_{HJ}	Entfernung Lichtq.—R. G. cm	$k_I \cdot 10^5$
0	357,6		339,7		1993,6	55,5	
19	355,4	2,2	334,9	4,8	1965,5	55,5	74,9
36	354,4	1,0	332,7	2,2	1952,5	55,5	38,8
54	353,6	0,8	330,9	1,8	1942,2	45,5	30,1
70	352,2	1,4	327,8	3,1	1923,9	45,5	58,8
88	351,6	0,6.	326,5	1,3	1916,3	45,5	22,1
106	350,4	1,2	323,9	2,6	1901,0	35,5	44,4
123	349,3	1,1	321,5	2,4	1886,9	35,5	43,8
141	347,7	1,6	318,0	3,5	1866,2	35,5	60,8
158	346,1	1,6	314,5	3,5	1845,8	15,5	65,1
172	339,5	6,6	300,1	14,4	1761,3	15,5	335
189	333,3	6,2	286,5	13,6	1681,5	15,5	273
207	325,8	7,5	270,1	16,4	1585,2	25,5	327
223	322,7	3,1	263,3	6,8	1545,3	25,5	160
241	319,5	3,2	256,3	7,0	1504,2	25,5	150
259	316,7	2,8	250,2	6,1	1468,5	45,5	134
275	315,4	1,3	247,4	2,8	1452,0	45,5	70,4
293	314,3	1,1	245,0	2,4	1438	45,5	54,1
311	313,3	1,0	242,8	2,2	1425	45,5	50,1

Versuch 34.

$b = 758,4$ $C_{HJ} = 3284 \cdot 10^{-5}$ Mol/Liter
$p_{0HJ} = 559,2$ $T_k, T_k' = 18,7$ Mittlere Stromstärke 3,48
$p_{10} = 572,3$ Abstand wird variiert Mittlere Spannung 99

t	P_0	ΔP_0	p^k_{0HJ}	Δp^k_{0HJ}	C_{HJ}	Abstand	$k_I \cdot 10^5$
0	572,3		559,2		3284	15,5	
46	542,5	29,8	494,1	65,1	2900	45,5	269
92	539,3	3,2	487,2	6,9	2859	45,5	30,6
129	536,8	2,5	481,7	5,5	2827	55,5	30,7
207	532,4	4,4	472,1	9,6	2771	25,5	25,8
255	523,7	8,7	453,0	19,1	2659	25,5	86,0
295	516,5	7,2	437,2	15,8	2566	25,5	88,8

Versuch 35.

$b = 758,1$
$p' = 4,2$ $n_{H_2} = 1,593 \cdot 10^{-5}$ Mol
$p_{00} = 515,6$ $T_k, T_k' = 21,0$ $n_{N_2} = 1,79 \cdot 10^{-5}$ „
$p_{10} = 561,6$ $T' = 26,0$ $n_{HJ} = 233,5 \cdot 10^{-5}$ „
$p_{0HJ} = 513,8$ Abstand variiert $C_{HJ} = 301,5 \cdot 10^{-5}$ Mol/Liter

Mittlere Stromstärke 3,48
Mittlere Spannung 95

Versuch 35 (Fortsetzung).

z	P_0	ΔP_0	p^k_{0HJ}	Δp^k_{0HJ}	C_{HJ}	Entfernung L.—R. G. cm	ein-geschaltet	$k_I \cdot 10^5$
0	561,6	14,9	513,8	32,6	3015,5	15,5	—	345
19	546,7	11,5	481,2	25,2	2824	15,5		316
36	535,2	9,1	456,0	19,9	2676,5	15,5	Glasplatte	41,7
143	526,1	2,9	436,1	6,3	2559,5	15,5	Glasplatte	63,3
166	523,2	6,8	429,8	14,9	2522,5	15,5		220
182	516,4	7,2	414,9	15,7	2435,0	15,5		227
199	509,2	3,8	399,2	8,3	2343,0	15,5	Glasplatte	33,4
262	505,4	4,5	390,9	9,8	2294,2	20,5		169
277	500,9	4,1	381,1	9,0	2236,5	20,5		141
294	496,8	3,2	372,1	7,0	2184	20,5	Glasküvette mit H_2O	16
415	493,6		365,1		2142,7	20,5		

Versuch 36.

b = 759,3
p' = T_k, T_k' = 20,2
p_{10} = 289,4   Abstand 20,5 cm   Mittlere Stromstärke 3,46
p_{0HJ} = 283,2 C_{HJ} = $1662 \cdot 10^{-5}$ Mol/Liter   Mittlere Spannung 98

z	P_0	ΔP_0	p^k_{0HJ}	Δp^k_{0HJ}	C_{HJ}	$k_I \cdot 10^5$	Vorschaltung von
0	289,4	17,9	283,2	39,2	1662,2	198	—
75	271,5	1,9	244,0	4,2	1432	27,3	Wassertrog
140	269,6	3,5	239,8	7,6	1407	32,2	Wassertrog
240	266,1	2,8	232,2	6,2	1363	26,8	10 proz. Cu—SO_4-Trog
341	263,3		226,0		1326		

Versuch 37.

b = 759,6
p' = 5,5 n_{H_2} = $2{,}157 \cdot 10^{-5}$ Mol
p_{00} = 556,7 T_k, T_k' = 18,0 n_{N_2} = $1{,}576 \cdot 10^{-5}$ „
p_{10} = 506,2 T' = 16,1 n_{HJ} = $206{,}5 \cdot 10^{-5}$ „
p_{0HJ} = 497,2   Abstand 30 cm C_{HJ} = $2918 \cdot 10^{-5}$ Mol/Liter

z	P_0	ΔP_0	p^k_{0HJ}	Δp^k_{0HJ}	C	$k_I \cdot 10^5$
0	506,2	8,7	497,2	19,0	2918	37,1
105	497,5	6,3	478,2	13,8	2807	16,6
281	491,2	2,9	464,4	6,3	2725 5	11,8
398	488,3		458,1		2688,5	

An sich ist es schon auf Grund der bisherigen Untersuchungen anderer Forscher fast sicher, daß eine Rückbildung von HJ im Licht bei Zimmertemperatur nicht eintritt. Nur bei 270° fanden die Herren Cohen und Stuckardt (a. a. O.) im Quarzultraviolett Bildung von 7,6% HJ.

Bei unseren Versuchen war eine Rückbildung um so weniger wahrscheinlich, als das Jod die Gasphase bis auf einen geringen Rest (0,2 mm Druck oder wenig mehr) verläßt. Trotzdem haben wir Versuche darüber angestellt; schienen sie HJ-Rückbildung anzuzeigen, so war daraus im Gegenteil zu schließen, daß eine Fehlerquelle vorläge, die solches vortäuscht.

Versuch 38.

b = 743,2 $T_{k'}, T_k$ = 19,5 n_{H_2} = 226,5 $\cdot 10^{-5}$ Mol

$p_{0\,H_2}$ = 545,3 Abstand 15 cm n_{J_2} = 85,32 $\cdot 10^{-5}$ „

Teildruck festen Jods 0,2 mm Bei Versuch 20 gebildetes Jod

Mittlere Stromstärke 3,43 Mittlere Spannung 99

z	P_0	ΔP_0	$p_{0\,HJ}$	$\Delta p_{0\,HJ}$	C_{HJ}
0	545,5		0		0
		3,7		7,4	
99	549,2		7,4		43,43
		1,2		2,4	
256	550,4		9,8		57,52
		0,8		1,6	
412	551,2		11,4		66,91

Das Gasgemisch nach Versuchsende in eine KJ-Lösung übergeführt, zeigte ganz schwach saure Reaktion, durch 2 Tropfen $n/_{10}$-Na_2CO_3 neutralisierbar. Dem entsprechen 10^{-5} Mol, also (recht genau) die berechnete Molzahl HJ.

Der nächste Versuch aber ergab keine HJ-Bildung. Hier war der H_2-Druck kleiner, und die Jodmenge war die von Versuch 38.

Versuch 39.

b = 743,4 Abstand 15 cm

$p_{0\,H_2}$ = 357,0 Mittlere Stromstärke 3,40

n_{H_2} = 148,6 $\cdot 10^{-5}$ Mol T_k, T_k' = 20,0 Mittlere Spannung 97

z	P_0	ΔP_0
0	357,7	
		1,0
109	358,7	
		− 0,2
166	358,5	
		0,3
254	358,8	

Ebensowenig zeigte beim nächsten mit derselben Jodmenge unternommenen Versuch das Gasgemisch saure Reaktion.

Versuch 40.

$b = 746,2$ | $T_k, T_k' = 18,5$ | $n_{H_2} = 257,7 \cdot 10^{-5}$ Mol
Abstand 15 cm | $P_{0\,H_2} = 620,5$

Mittlere Stromstärke 3,42
Mittlere Spannung 95

z	P_0	ΔP_0
0	620,7	
122	620,7	0
185	620,6	−0,1
233	620,8	+0,2
720	621,2	+0,4

Versuch 41.

$b = 763,0$
$p_{0\,J_2} = 98,2$
$p_{0\,H_2} = 136,6$

$T_k, T_k' = 24,0$
Abstand 15 cm
$n_{H_2} = 56,74 \cdot 10^{-5}$ Mol

Mittlere Stromstärke 3,45
Mittlere Spannung 96
Jod vom Versuch 32

z	P_0	ΔP_0
0	136,8	
59	138,6	1,8
118	139,6	1,0
169	139,6	0,0

Versuch 42.

$b = 756,2$
$p_{0\,J_2}$ vom Versuch 41
$p_{0\,H_2} = 158,3$

$T_k, T_k' = 23,2$
Abstand 15 cm
$n_{H_2} = 657,6 \cdot 10^{-5}$ Mol

z	P_0	ΔP_0
0	158,5	
65	160,5	2,0
133	161,0	0,5
176	161,0	0.0
212	161,5	0,5

Versuch 43.

$b = 756,9$
$p_{0\,J_2} = 48,4$
Von Versuch 33

$T_k, T_k' = 22,5$
Abstand 15,5 cm
$n_{H_2} = 184,1 \cdot 10^{-5}$ Mol
$p_{H_2} = 443,2$ mm

Mittlere Stromstärke 3,48
Mittlere Spannung 94

Versuch 43 (Fortsetzung).

z	P_0	ΔP_0
0	443,4	
139	446,6	3,2
174	446,6	0,0
238	447,0	0,4

Diese Versuche beweisen, daß eine Rückbildung von HJ höchstens im Betrag von 10 mm in Frage kommt, daß aber selbst dies noch sehr unwahrscheinlich und wahrscheinlich nur durch Versuchsfehler bedingt ist. Ein Drittel davon, 3 mm mindestens, stammt von Gasunvollkommenheit. Eine Belastung der Versuche mit Schlüssen, die unter 7 mm hinausgehen, ist also unzulässig.

Im selben Sinn ergaben auch die Blindversuche, die bei tunlichst vollkommener Verdunkelung — die aber wegen Reflexion des herrschenden Glühlampenlichts nicht vollständig war — vorgenommen wurden, keine merkliche HJ-Zersetzung.

An die Versuche 1—9 schließen die Versuche 44—47, an 10—20 die Versuche von 48—51 an, alle mit vorhergehender Belichtung. Dazu kommen 52 und 53 ohne vorherige Belichtung:

Es bedeuten P_{0A} den reduzierten Anfangsdruck, P_{0E} den reduzierten Enddruck: l. T. bedeutet, daß die Temperatur des Reaktionsgefäßes lokal erhöht war.

Nr.	P_{0A}	P_{0E}	$P_{0A} - P_{0E}$	Zeit Stdn.	$\frac{P_{0A} - P_{0E}}{\text{Zeit}}$	Bemerk.
44	450,7	441,4	9,3	67	0,139	l. T.
45	175,6	169,8	5,8	12	0,483	l. T.
46	269,4	258,3	11,1	10	1,11	l. T.
47	144,1	136,4	7,7	13	0,592	l. T.
48	67,3	56,6	10,7	10	1,07	3 h diff. Tageslicht
49	23,3	23,3	0	6	0	
50	18,5	9,8	8,7	14	0,621	2 h diff. Tageslicht
51	40,9	35,6	5,3	10	0,53	2 h diff. Tageslicht
52	365,1	350,2	14,9	12	1,24	
53 {	458,1	444,3	13,8	24	0,58	
	444,3	438,5	5,8	15	0,39	
	438,5	435,7	2,8	8	0,35	

Die folgenden Versuche sind bei 120° angestellt worden.

Nr.	p_{0A}	p_{0E}	$p_A - p_E$	Zeit in Stdn.	$\frac{p_{0A} - p_{0E}}{\text{Zeit}}$	Bemerk.
54	380,3	352,5	27,8	10	2,78	
55	320,4	308,2	12,2	11	1,11	
56	242,8	233,8	9,0	11	0,82	

Um endlich noch die Einflußlosigkeit des N_2 durch den Versuch zu sichern, sind die beiden letzten Versuche angestellt worden.

Versuch 57.

$b = 753,2$ | $T_k, T_k' = 15,2$ | Mittlere Stromstärke 3,42
$p_{0\,N_2} = 335,7$ | Abstand 18 cm | Mittlere Spannung 96
$p_{0\,HJ} = 75,2$

Es lag ein Gemisch von HJ und N_2 vor.

z	P_0	ΔP_0	p_0^{HJ}	Δp_0^{HJ}	$k_1 \cdot 10^5$
0	410,9		75,2		
		9,8		21,4	1005
33	401,1		53,8		
		10,8		23,6	1080
85	390,3		30,2		
		3,2		7,0	1047
110	387,1		23,2		
		4,9		10,7	734
192	382,2		12,5		

Versuch 58.

$b = 762,5$ | $T_k, T_k' = 17,8$ | Mittlere Stromstärke 3,45
$p_{0\,N_2} = 470,2$ | Abstand 18 cm | Mittlere Spannung 95
$p_{0\,J_2}$ durch festes Jod von Versuch 32 bedingt.

z	P_0	ΔP_0	Bemerkungen
0	470,2		Zimmertemp.
		−0,4	
135	469,8		„
		+0,6	
206	470,4		Hochtemp.
		+0,7	
278	471,1		„
		−0,1	
315	471,0		„

F. Betrachtung der Ergebnisse.

Die Ergebnisse sind folgende: Qualitativ:

Im unzerlegten Licht der mit rund 350 Watt belasteten 10 bis 50 cm entfernten Quarzlampe zerfällt HJ von einigen Zentimeter

Schichtdicke bei gewöhnlichem oder vermindertem Druck in Quarzglasgefäßen innerhalb mehrerer Minuten merklich, d. h. mit bequem meßbarer Geschwindigkeit.

Die Bestrahlung ruft zunächst auf dem Weg über Erwärmung einen geringen Überdruck hervor (Buddeeffekt), von kaum einem Millimeter.

Daran schließt sich ein Bereich konstanter Zerfallsgeschwindigkeit des HJ (nullte Ordnung). Sie sinkt dann und gehorcht einigermaßen oder auch glatt dem monomolekularen Zeitgesetz. Dann sinkt sie weiter.

Der Endzustand lag stets innerhalb der Fehlergrenze bei völligem Zerfall. Rückbildung aus $H_2 + J_2$ im Licht ward ebensowenig beobachtet wie Zerfall im Dunkeln bei den Versuchstemperaturen.

Die Zerfallsgeschwindigkeit hängt nicht merklich ab von der Temperatur oder von der Vorschaltung von Wasserstoffiltern oder von der Beimischung von Stickstoff (57), oder von einem hinter die Zelle geschalteten Pd-Spiegel.

Die Zerfallsgeschwindigkeit fällt aber stark mit wachsender Entfernung von der Lichtquelle, mit sinkender Belastung der Lampe, mit Vorschaltung von Glas (Wasser oder $CuSO_4$-Lösung machen kaum etwas aus), mit Vorschaltung oder Beimischung von Joddampf, anscheinend auch durch Beimischung von mehr Wasserstoff. Sie ist bei der Benutzung der Neonbogenlampe oder der 1000 HK-Wotanlampe praktisch Null und wird durch gleichzeitige Wirkung dieser Lichtquellen neben der Quarzlampe gegenüber deren alleiniger Wirkung nicht geändert.

Beträge und funktionale Abhängigkeit dieser Einflüsse stellen wir nunmehr zusammen.

1. Bereich konstanter Anfangsgeschwindigkeit.

Die Konstanz der Anfangsgeschwindigkeit ist aus den Versuchen 1—4 (ohne Belastungsangaben) zu sehen. Ferner aus 8.

Der Betrag der Anfangsgeschwindigkeit bei 15 cm Lampenabstand und 332—340 Watt Belastung liegt zwischen 1 und 3 mm Druckabnahme/min.

Die Abhängigkeit der Anfangsgeschwindigkeit von der anfänglichen HJ-Konzentration geht aus 5, 6, 7, 9, 10 hervor. Die Anfangsgeschwindigkeit wächst ungefähr der Anfangskonzentra-

tion des HJ proportional. Doch ist die Effektmessung des Belastungsstroms der Lampe nicht genau genug, um diesen Schluß als bindend zu rechtfertigen.

Die Bedeutung der Anfangsgeschwindigkeit ist $\frac{kJ_0}{\varkappa D}$ wo $\varkappa$ die Lambert-Beersche Absorptionskonstante, D die Schichtdicke, k eine Konstante), wenn man Proportionalität zwischen Lichtintensität J_0 des eindringenden Lichts und Reaktionsgeschwindigkeit oder anders gesprochen Proportionalität des Umsatzes zur absorbierten Lichtmenge annimmt. Da nun letztere wenigstens für einige Spektralgebiete durch Herrn E. Warburgs klassische Untersuchung sichergestellt ist, so kann man für $J_0/\varkappa$ den Mittelwert der wirksamen Wellenlängen benutzen. Die Schichtdicke D beträgt 2,3 cm.

Über die wirksamen Lichtarten, deren J_0 und $\varkappa$ einzusetzen ist, geben die Versuche mit Lichtfiltern Auskunft.

Zunächst wirkt wachsende Entfernung ausreichend nach dem einfachen Quadratgesetz. Nimmt man das Leuchtrohr zu 15 cm Länge an und wählt seine Mitte als den Punkt, von dem ab bis zur Vorderfläche des Reaktionsgefäßes zu rechnen ist, so zeigt Versuch 33, daß das Quadratgesetz zutrifft. Daß an sich keine erhebliche Absorption wirksamer Strahlung in Luft zustande kommt, beweist der Versuch mit eingeschaltetem Wasserstoff- oder Luftfilter (18).

Daß es sich nicht um Lichtarten handelt, die von einer 2 cm dicken Schicht 10 %ig. $CuSO_4$ absorbiert werden, beweist Versuch 35. Daß mindestens zu etwa $^9/_{10}$ Quarzglasultraviolett wirken muß, geht aus demselben Versuch hervor. Wir nehmen also als wirksamste Lichtarten jedenfalls die zwischen 300 und 220 $\mu\mu$ an. Das Lichtquant wird dann rund 10^5 cal pro Mol. Pro Min. werden etwa $2 \cdot 10^{-6}$, pro Sek. also rund $3 \cdot 10^{-8}$ Mol umgesetzt. Es wird also:

$$J_0 (l - e^{-\varkappa c D}) \cdot q \cdot z = \text{rund } 3 \cdot 10^{-3} \text{ cal}.$$

Der Querschnitt q beträgt 28,3 qcm. Über $\varkappa$ läßt sich eine Größenordnungsangabe gewinnen, wenn man den Bereich konstanter Zerfallsgeschwindigkeit verläßt.

2. Die monomolekulare Zerfallsgeschwindigkeit mit ausreichend konstanter Konstante schließt asymptotisch an die konstante Zerfallsgeschwindigkeit an. Die Konstante ist für alle Versuche berechnet. Sie muß natürlich anfangs zu klein erscheinen — wo die Zerfallsgeschwindigkeit konstant ist — weil hier gewissermaßen

hintereinandergesetzt Schichten zersetzt werden, deren vorderste die größte Belichtungsintensität genießt, während die tiefer liegenden immer schwächeres Licht aufnehmen. Dafür rücken sie mit fortschreitender Reaktion immer tiefer, werden also immer durchsichtiger; die mittlere Lichtintensität im ganzen System steigt, die Konstante steigt mit. Sie wird dann zunächst in einem von den Bedingungen abhängigen Bereich konstant.

Die Geschwindigkeitskonstante beträgt im allgemeinen rund 10^{-2} rez. Min., bzw. 10^{-4} rez. Sekunden. Sie wird erst beim HJ-Druck von etwa 80—150 mm erreicht. Hier also ist die Absorption so gering, daß eine Schicht von 23 mm Dicke ausreichend homogen durchlichtet ist. Diese Absorptionsgrenze hängt vom Druck ab. Das erklärt sich wohl so, daß das inhomogene Licht einer Filtration durch den Joddampf (und durch eine, wenn auch schwache Adsorptionshaut) unterliegt. Sie bewirkt, daß bei hohem HJ-Anfangsdruck alsbald eine erhebliche Jodkonzentration sich einstellt. Das trotzdem durchgehende Licht ist nicht so absorbierbar, wie das bei geringerer Jodkonzentration durchgehende und deshalb wird bei höherer Anfangskonzentration schon bei höheren HJ-Drucken ausreichend homogene Durchlichtung erreicht. Nimmt man ausreichend homogene Durchlichtung an, wenn die Schwächung auf 23 mm Weglänge $10\,^0/_0$ ausmacht, so berechnet man daraus mit Angabe der Konzentration in Mol/cm, der Schichtdicke in cm für 80—150 mm HJ-Druck $\varkappa$ = rund 10^4 qcm/Molzahl.

Setzen wir jetzt voraus, daß nur chemische Absorption stattfindet, so kann man zufolge

$$k_{\mathrm{I}} = \frac{\varkappa J_0}{M}$$

aus der absorbierten Lichtmenge M und dem Schätzungswert von $\varkappa$ unter Beiziehung der Konstante k_{I} die Intensität J_0 im Einklang mit einer an die Belastung der Quarzlampe anschließenden Überschlagsrechnung bestimmen. Da M gleich rund 10^5 cal, $\varkappa$ gleich rund 10^4 und k gleich rund 10^{-4} ist, so wird $J_0 = 10^{-3}$ cal/sec. Die Gesamtenergie, die pro sec in die Lampe geht, beträgt 330 Watt/sec $\approx$ 80 cal Sie verteilt sich (streng natürlich keineswegs gleichmäßig) auf eine Kugel von 23 cm Radius, also rund $7 \cdot 10^3$ qcm Fläche. $3 \cdot 10^1$ qcm Fläche hat das Reaktionsgefäß. Also fällt rund $4 \cdot 10^{-3}$ von der Gesamtenergie auf seine Fläche. Das macht $3 \cdot 10^{-1}$ cal/sec. Da

nur etwa $^1/_{10}$ überhaupt in Strahlung umgewandelt wird und davon nur $^1/_{10}$ absorbiert wird, so ist somit rund $^1/_3$ der gesamten Strahlungsenergie, die bei kugelmäßiger Ausbreitung nach dem Reaktionsgefäß kommen könnte, umgesetzt worden. Nun ist aber die Emission in Richtung des Leuchtrohrs relativ kleiner. Die Größenordnungsübereinstimmung der Berechnung ist also befriedigend. Die Voraussetzungen der Überschlagsrechnung werden daher mit den Tatsachen hinreichend übereinstimmen.

Soviel über den Betrag der Geschwindigkeitskonstante dort, wo sie konstant ist. Bemerkenswert ist es aber, daß sie nicht konstant bleibt, sondern alsbald fällt, äußerstenfalls auf $^1/_{10}$—$^1/_{20}$ des Werts.

3. Da weder Zerfall im Dunkeln, noch Rückbildung im Licht beobachtet werden konnte, so kann die Gegenreaktion nicht der Faktor sein, von dem das Fallen der Geschwindigkeit herrührt. Die zwei nächstliegenden Erklärungsversuche knüpfen an die Absorption des Lichts durch Reaktionsprodukte oder an eine „negative Katalyse" durch die letzteren, an eine „Aktivierungs-Schädigung" an.

Absorption des wirksamen Lichts im H_2 wird durch die Versuche widerlegt. Absorption im Joddampf ist nachgewiesen: Einmal durch Vorschalten eines Joddampfgefäßes. Doch ist hier der Einfluß klein, ja fast zweifelhaft. Und doch tritt die Verzögerung der Reaktion eben bei den Zimmertemperaturversuchen stark hervor. Also kann auch eine vermöge Bestrahlung erhöhte Verdampfung des Jods nicht an unserem Effekt schuld sein. Zweitens werden die Versuche bei 120° (21 und 22) offenbar durch steigende Jodkonzentrationen, namentlich im Anbeginn, bis Sättigung vorliegt, stark verzögert. Daß also Joddampf wirklich verzögert, ist hier zweifellos; und zwar deshalb, weil sich diese Verzögerung bei 120° durch Zugabe von RbJ oder CsJ ins Reaktionsgefäß sehr weitgehend beheben ließ. Dabei bildete sich Trijodid, der Joddampfdruck ward auf eine ähnliche Kleinheit wie bei den Zimmertemperaturen herabgedrückt, und Versuch 28 und 29 zeigen besonders schön, daß die Temperatur bei Gegenwart von CsJ nur den einen Unterschied ausmacht, daß bei Zimmertemperatur zuerst ein Anstieg der Konstanten vorkommt, daß dieser aber bei 120° fehlt. Der Betrag bei Hochtemperatur ist innerhalb der leider noch zu weiten Fehlergrenzen derselbe wie bei der Zimmertemperatur. Versuch 24 zeigt aber, daß auch bei den Hochtemperaturversuchen ein Steigen zum Maximum und danach ein

Fallen eintritt, bloß beides weniger steil. Auch geht das Fallen erst von tieferen Drucken des HJ an, soweit die Versuche das beurteilen lassen. Und ferner ist der Abfall, wo er überhaupt sicher ist, verglichen mit dem bei Zimmertemperatur, im Betrag sehr unbedeutend.

Es gibt noch eine Deutung, die unmittelbar aus der Warburgschen Auffassung der HJ-Photolyse folgt. Deshalb können unsere Versuche einen unabhängigen Beleg für jene Auffassung liefern.

Nach ihr folgt auf den Primärprozeß (Lichtaktivierung einer Molekel HJ) eine Zweierreaktion zwischen dem aktiven HJ und einer nicht aktiven Molekel. Geht diese Reaktion sehr rasch, verglichen mit der Aktivierung, so läuft die ganze Reaktion monomolekular. Geht sie langsam, verglichen mit jener, so muß ein bimolekularer Verlauf herauskommen. Wird aber das Primärprodukt durch Fremdstöße allenfalls wieder inaktiviert, dann muß eine Anhäufung inaktivierenden Fremdgases den Vorgang beliebig verzögern können. N_2 wirkt offenbar nicht störend (Versuch 57). Verdächtig bleibt also nur noch stoßender Wasserstoff. Seine Stoßzahl wächst nur sehr wenig mit der Temperatur. Nimmt man an, daß auch seine störende Wirkung nicht viel mit der Temperatur wächst, daß sie also prozentual gute Ausbeute schon hat, weiter, daß die Sekundärreaktion zwischen aktivem und inaktivem HJ noch relativ langsam, also mit kleinerer Ausbeute läuft, daher einen großen Temperaturkoeffizienten hat, so wird die Verarmung an HJ, mit der eine Anreicherung des annahmeweise störenden H_2 Hand in Hand geht, bei tiefer Temperatur merklich verzögern, bei höherer aber nicht.

Will man nur die Erfahrungstatsache angeben, die von der Messung dargeboten wird, so hat man zu sagen:

Statt daß auch gegen Ende des HJ-Zerfalls bei konstanten äußeren Bedingungen stets ein konstanter Bruchteil des noch anwesenden HJ vom Licht zerlegt wird, sinkt dieser Bruchteil bei unserer Anordnung mit wachsendem Umsatz, merklich bei 120°, stark bei Zimmertemperatur, am meisten und am zeitigsten, je höher die Anfangskonzentration an HJ. Mindestens ein Teil dieser Wirkung ist durch steigende Jodbildung und ihre Folgen bedingt.

Ob man die Verzögerung durch inaktivierende Stöße von H_2 oder von J_2 auf HJ oder noch anders deuten will, bleibt zunächst unentschieden, wird auch immer mit der Unsicherheit aller derartigen Korrektionsannahmen behaftet sein, die sich im allgemeinen durch andere ersetzen lassen.

Zusammenfassung.

1. Unter Kondensation freiwerdenden Jods an kälteren Stellen oder an RbJ bzw. CsJ (zu Trijodiden) ward HJ-Gas im planparallelen

Quarzglasgefäß im unzerlegten Quarzlampenlicht (330 Watt Belastung) in meßbaren Zeiten manometrisch meßbar zersetzt.

2. Der Zerfall lief quantitativ ab. Weder Rückbildung im Licht, noch Zerfall bei den Versuchstemperaturen im Dunkeln ward beobachtet. Das Lichtgleichgewicht lag also hier bei völligem Zerfall.

3. Das wirksame Licht lag wesentlich zwischen 300 und 220 $\mu\mu$. Eine gewöhnliche Glasscheibe setzte die Wirkung auf $^1/_{10}$ herab.

4. Vorgeschaltete Gefäße mit Wasserstoff, Wasser oder 10 $^0/_0$iger $CuSO_4$-Lösung setzten die Wirkung nicht herab.

5. Zusatz von viel N_2 im Gefäß störte nicht.

6. Die Geschwindigkeit des Zerfalls war stets im Anfang konstant, ging dann in monomolekularen Verlauf über mit der Konstante rd. 10^{-4} sec^{-1} (15 cm Abstand von der Stirn der axial benutzten Lampe) und fiel zuletzt dauernd.

7. Dieser Verlauf zusammen mit der Erfahrung, daß Hinterschaltung eines Pd-Spiegels praktisch wirkungslos war, führt zu der Erkenntnis, daß das wirksame Licht im Anfang stark, von dem Beginn der Konstanz der monomolekularen Konstanten aber nur noch wenig absorbiert wird. Diese Auffassung führt zu dem Ungefährwert 10^4 qcm/Mol für die Absorptionskonstante. Unter Beiziehung des Quantenansatzes stimmt dann die Berechnung der Intensität der Quarzlampe mit den Tatsachen so weit überein, als eine derartige Überschlagsrechnung beanspruchen muß. Die Intensität wird zu rd. 10^{-3} cal/qcm, sec berechnet.

8. Die Verzögerung der Reaktion gegen Ende des Vorgangs ist bei Zimmertemperatur sehr erheblich und beginnt um so früher, je höher der anfängliche HJ-Druck und je tiefer die Temperatur. Sie ist bei 120^0 nur gering. Ein Teil geht auf Steigerung der Jodmenge im Gefäß zurück. Vielleicht (?) ist ein Teil auf inaktivierende Stöße von H_2 oder J_2 auf die aktiven HJ-Molekeln zurückzuführen.

9. Die Temperatursteigerung auf 120^0 von Zimmertemperatur an, hat auf die Beträge konstanter Konstanten keine merkliche Wirkung. Daraus ist wohl zu schließen, daß sowohl die chemische Reaktion wie die Absorptionskonstante in diesem Temperaturbereich

keine unsere Messungsfehler übersteigende Veränderung erfahren. Da aber weder die pro Mol nötige Lichtmenge, noch die Absorptionskonstante in Strenge temperaturunabhängig sein werden, so darf man aus dem Messungsergebnis nicht schließen, daß hier ein Temperaturkoeffizient in Strenge fehlt.

Heidelberg, Physikalisch-Chemische Abteilung des Chemischen Universitäts-Instituts, 15. Nov. 1924.

(Eingegangen am 30. März 1926.)

Zu den Primärwirkungen der photochemischen Absorption.

(Optisch-photochemische Transformation der Strahlung.)

Von

G. Kögel.

Das Problem der Primärwirkung der photochemischen Absorption gleicht in seiner allgemeinen Form der Frage, ob die Wirkung des Lichtes eine intraatomistische sei, sich rein physikalisch innerhalb der Atome bzw. Moleküle allein abspielt, oder ob die Wirkung des Lichtes interatomistisch sei, eine Reaktion zwischen zwei Atomen bzw. Moleküle eigentätig vollbringt. Im ersten Fall würde die photochemische Reaktion sich nur sekundär und rein chemisch an die primäre, physikalische Wirkung des Lichtes anschließen.

Die Umsetzung der $h \cdot \nu$-Werte würde in diesem Falle jenen physikalischen Zustand der chemisch-optischen Absorption herbeiführen, der nur unter äußeren, chemisch zureichenden Bedingungen zu einer effektiven photochemischen Reaktion führen würde. Über diese Alternative muß das Experiment mittels einer Substanz entscheiden, die eine lichtempfindliche Gruppe enthält, die in einem Falle rein thermisch, im anderen Falle photochemisch reagiert, und zwar quantitativ.

Zu diesem Experiment habe ich den *o*-Nitrobenzaldehyd gewählt. Als Vergleichssubstanz kann das Nitrobenzol dienen, das die Grundsubstanz des *o*-Nitrobenzaldehyds in bezug auf die lichtempfindliche Gruppe ist.

Nitrobenzol zeigt eine geringe Lichtempfindlichkeit. Mit Alkohol längerer Sonnenbestrahlung ausgesetzt, bildet sich über verschiedene

Zwischenprodukte Chinaldin u. a. (Ciamician und Silber). Andererseits entsteht bei der Zersetzung des Nitrosobenzols am Sonnenlicht neben anderen Verbindungen gerade Nitrobenzol (Ber. **35.** 1612; Beilstein V. 233). Im Vergleich zum Nitrobenzol ist der *o*-Nitrobenzaldehyd eine sehr lichtempfindliche Substanz. Kailan, Weigert u. a. haben bekannt gegeben, daß in entsprechenden Lösemitteln der *o*-Nitrobenzaldehyd quantitativ in *o*-Nitrobenzoesäure übergeht. Ber. **46.** 1628. 2175 (1913). Ber. **46.** 1207, 1884 (1913). A. Taylor u. M. Lewis bestätigen diese Angaben mit der Mitteilung, daß die Prüfung des Einsteinschen Gesetzes am *o*-Nitrobenzaldehyd das Güteverhältnis 1 gezeigt habe (Am. Soc. 1606. 1924).

Vergleicht man die Lichtempfindlichkeit des *o*-Nitrobenzaldehyds mit der des *o*-Nitrozimtsäurealdehyds, so erweist sich die letztere Substanz als sehr wenig lichtempfindlich, nach Ciamician und Silber „als beständig gegen Licht" (Beilst. VII. 358). Beide Substanzen enthalten die Aldehydgruppe, die als Sauerstoffakzeptor mit ganz verschiedener Reaktionsfähigkeit wirken.

Die Wirkung der Aldehydgruppe ist jedoch keine spezifische — weder chemisch, noch photochemisch —, auch andere Gruppen, die sich verhältnismäßig leicht oxydieren, zeigen die gleiche Wirkung. So entstehen aus 2,4,6-Trinitrotoluol am Licht die entsprechenden *o*- und *p*-Chinoxime (Ber. **58.** 702).

Die Lichtempfindlichkeit der NO_2-Gruppe erscheint noch in vielen anderen Substanzen. Ihre Lichtempfindlichkeit liegt primär im Stickstoff, an den 2 Sauerstoffatome sekundär angeschlossen werden. Der Stickstoff, ob in Form von $-N{\equiv}N$, $R-N{=}N-R'$, $\underset{\diagdown O \diagup}{-N-N-}$, $=NH-$, $=NO$ oder $-NO_2$ u. a. erweist sich stets lichtempfindlich, wenn die weiteren Bedingungen zu einer photochemischen Reaktion gegeben sind.

Versuch: *o*-Nitrobenzaldehyd + Pyrogallol werden am Licht braun, im Dunkeln bleiben sie hell. Alkali ist nicht erforderlich.

Zum Zwecke unserer Untersuchung wurde nun festgestellt, ob der Sauerstoff der *o*-Nitrogruppe des *o*-Nitrobenzaldehyds auf seinem Weg zur Aldehydgruppe als solcher abgefangen werden kann. Das gelingt in der Tat mit *p*-Phenylendiamin, Pyrogallol u. dgl., und zwar mit raschem Verlauf der ganzen Reaktion. Aber auch die *o*-Nitrogruppe des sonst so lichtunempfindlichen *o*-Nitrozimtsäurealdehyds zeigt sich unter solchen Umständen plötzlich hochempfind-

lich. Die Zahl solcher Beispiele einer durch die Akzeptoren erst scheinbar — aber vorher schon bestehenden — erzeugten Lichtempfindlichkeit ließen sich noch leicht vermehren, ohne damit wesentlich Neues zu zeigen. Die erreichte Lichtempfindlichkeit bei solchen lichtempfindlichen Verbindungen des verschiedensten Grades ist so hoch, annähernd und über der des Chlorsilbers, aber auch so gleichmäßig, daß der Einfluß der Substituenten vielfach geradezu verschwindet, also photochemisch fast keine Rolle mehr spielt. Die Tatsache, daß diese scheinbar photochemisch trägen Substanzen mit oder ohne Akzeptor belichtet stets — unter sachgemäßer Berücksichtigung der Eigenabsorption der zugesetzten Akzeptorsubstanzen — die spektral gleiche Absorption zeigen, beweist, daß die thermische, photoinaktive Absorption und die photochemisch wirksame Absorption zunächst die gleichen sind. Das Licht trifft nicht a priori eine Auswahl verschiedener Absorption in Hinsicht auf eine durch äußere Bedingungen nachträglich zu erwartende chemische Reaktion. Bei der thermischen Absorption arbeitet sich die Lichtenergie im lichtempfindlichen Molekül durch Verschiebung der Elektronen auf höhere Quantenbahnen auf, wobei zu einer Rückkehr auf die niederen Quantenbahnen durch die Drehung der Moleküle, die die lichtempfindlichen Gruppen vom Licht abwenden, bestimmte Zeitintervalle gegeben werden.

Bei der Belichtung des *o*-Nitrobenzaldehyds usw. wird nun etwa nicht einfach Sauerstoff frei, der durch den Akzeptor nachträglich weggefangen wird. Solange der Akzeptor nicht im Bereiche der photoaktivierten NO_2-Gruppe sich befindet, tritt überhaupt keine Reaktion ein. Daß die lichtempfindliche Gruppe durch den chemischen Einfluß des Akzeptors in ihrem inneren Bau für die Wirkung des Lichtes günstig beeinflußt werde (Lockerung, Additionsverbindungen), kann angenommen werden, ohne dadurch die Annahme einer anderen, spezifisch verschiedenen Absorption irgendwie zu begründen.

Die thermisch-photochemische Transformation der Strahlung, wie sie oben dargelegt, läßt sich ebenso deutlich an organischen Farbstoffen zeigen, die die verschiedenste thermisch-optische Absorption zeigen, die durch geeignete äußere Bedingung eine spektrale gleiche photochemische Reaktion zeigen. Solche Beispiele sollen in einer späteren Abhandlung genau beschrieben werden.

(Eingegangen am 1. Mai 1926.)

Über einfache Spektralapparate mit großer Lichtstärke I.

Von

Karl Schaum.

Der Bau möglichst lichtstarker Spektralapparate ist für zwei Arten von Untersuchungen wünschenswert: 1. für die Spektroskopie lichtschwacher oder kurz dauernder Lichterscheinungen; 2. für die spektralphotochemische Untersuchung wenig lichtempfindlicher Stoffe.

Auf die große Bedeutung lichtstarker Spektrographen für die unter 1. genannten Studien, deren Durchführung unsere Kenntnisse von den Lumineszenzvorgängen, von der zeitlichen Entwicklung der Spektren (Spektrokinematographie) u. a. wesentlich vermehren würde, habe ich bereits früher hingewiesen und in Gemeinschaft mit W. Hornschu (1) die Leistungsfähigkeit einer einfachen Apparatur dargetan. Für die unter 2. genannten Arbeiten hat sich die von uns für spektroskopische Zwecke geschaffene Vorrichtung u. a. bei Versuchen über die Lichtanpassung der Photohaloide gut bewährt. (2)

Lichtstarke Spektrographen kann man durch Verwendung von Objektiven mit hohen Aperturen im Bunsen-Kirchhoffschen Spektroskopmodell erzielen. Mit einer derartigen Vorrichtung aus Glasteilen haben K. Schaum und W. Hornschu (1), unter Verwendung von Quarzoptik K. Stuchtey (3) verschiedene Lumineszenzen gut untersuchen können. Neuerdings hat in unserem Institut Frl. H. Schlesinger eine verbesserte Apparatur mit Glasoptik für spektralphotochemische Studien an Schwermetallsalzen zwecks Feststellung der nach Rot gelegenen Empfindlichkeitsgrenze und Prüfung der Einsteinschen Quantenforderung benutzt; ferner hat Herr A. Imhoff einen ähnlich gebauten Quarzspektrographen zur Untersuchung der spektralen Empfindlichkeit von halogenierten Silberspiegeln verwendet.

Einen ziemlich lichtstarken Spektrographen kann man auch aus einem Browningschen Spektroskop mit geradsichtigem Prisma herstellen, wenn die Linse hohe Apertur besitzt. Die Lichtausbeute wird erhöht, wenn man auch hier Kollimator- und Abbildungslinse trennt, wie es z. B. bei dem J. Janssenschen geradsichtigen Spektroskop geschieht. Derartige Vorrichtungen haben vor den obengenannten den Vorzug größerer Dispersion. Mit Hilfe eines einfachen geradsichtigen Spektrographen hat Herr W. Kraemer eine Reihe von Lu-

mineszenzen untersucht, es war unsere Absicht, die Studien zunächst noch nach Erwerb besserer Hilfsmittel fortzusetzen; doch veranlassen uns einige inzwischen erfolgte Veröffentlichungen, die bisher gewonnenen Ergebnisse kurz zusammenzustellen.

Über die Spektralphotographie lichtschwacher Leuchterscheinungen.

Bearbeitet von

Wilhelm Kraemer. (4)

Der Spektrograph.

Die Firma W. und H. Seibert in Wetzlar hat auf unsere Anregung hin ihr geradsichtiges Spektroskop mit einem besonders berechneten zweilinsigen Achromaten von der Apertur 0,07 als Kolimator und einen dreilinsigen Achromaten von der Apertur 0,11 als Abbildungsobjektiv versehen und ferner mit einer kleinen photographischen Kammer für die Plattengröße 4,5 × 6 cm ausgestattet. Die Linsen sind verkittete Systeme; das aus fünf verkitteten Teilen bestehende Geradsichtsprisma nach Amici absorbiert im Ultraviolett bei 397 $m\mu$ schon recht beträchtlich. Die lineare Größe des sichtbaren Spektrums beträgt etwa 1 cm, wenn auch dementsprechend die Auflösung besonders im langwelligen Teil des Spektrums gering ist, so fällt dies bei unseren orientierenden Versuchen an Spektren aus meist verwaschenen Bändern nicht sehr störend ins Gewicht.

Die Erregung der Lumineszenzen.

Zunächst wandten wir uns den interessanten Leuchterscheinungen zu, die H. Kauffmann (5) mit Hilfe von Teslaschwingungen an gesättigten Dämpfen erregt hat. Ein kleiner Teslaapparat von Arthur Pfeiffer in Wetzlar wurde mittels eines Induktors von 5—6 cm Schlagweite bei 10—16 Volt Primärspannung und 5—7 Ampere Strombelastung betrieben. Die Erregung der Dämpfe geschah in einem Kauffmannschen Elektrisator, dessen innere Belegung aber nicht aus Quecksilber, sondern aus Stanniol bestand. Die Heizung erfolgte auf elektrischem Wege mittels einer in die Flüssigkeit eingeführten Chromnickelspirale, die von einer 18 Voltbatterie gespeist wurde.

Ferner haben wir Lumineszenzen von Dämpfen in Vakuumröhren untersucht; Vorversuche mit Geisslerröhren bestätigten

die bekannte Erfahrung, daß hier sehr schnell völlige Zersetzung der Substanzen eintritt, so daß höchstens bei elektrodenlosen Röhren unter gewöhnlichen Anregungsbedingungen Ergebnisse zu erwarten wären. Da unsere Hilfsmittel zur Erzeugung eines elektrodenlosen Ringstroms nicht ausreichten, beschränkten wir uns auf die Erregung der Dämpfe bei 2—10 mm Druck in Teslaröhren mittels eines Hochfrequenzfeldes. Ferner wurde die Lumineszenzerregung fester Stoffe durch Kathodenstrahlen, durch ultraviolettes Licht und durch Röntgenstrahlen in den Kreis unserer Studien gezogen. Hier interessierte besonders das Verhalten von möglichst reinen Stoffen, sowie von festen Lösungen bzw. isomorphen Mischungen wechselnder Zusammensetzung. Ausführlicheres über diese Untersuchungen wird demnächst Herr A. Allendörfer berichten.

Ergebnisse.

Im Nachstehenden sind die von uns beobachteten Linien bzw. Bänder zusammengestellt (in $m\mu$). Wir haben versucht, die Emissionen auf irgendwelche Elemente bzw. Verbindungen zurückzuführen; bei der geringen linearen Größe der Spektren und der oft schlechten Definition können die Zahlenwerte nur auf 2—1 $m\mu$ genau angesehen werden; die Versuche sollen lediglich orientierenden Charakter haben und die Brauchbarkeit des kleinen Spektrographen für derartige Durchmusterungen dartun. Seine Verwendbarkeit wird sich naturgemäß in erster Linie auf die Beobachtung von kontinuierlichen und ähnlichen Spektren erstrecken; dementsprechend lag uns besonders daran, festzustellen, ob bei unseren Erregungsbedingungen kontinuierliche oder ähnliche Eigenspektren festzustellen seien, was in einigen Fällen anscheinend auch gelungen ist.

Leuchten im Elektrisator.

Druck 760 mm; Expositionszeit $^1/_2$ Stunde.

Bei dieser Art der Lumineszenzerregung dürften vornehmlich die von H. v. Dechend (6) bei Spitzenentladungen unter Atmosphärendruck beobachteten Emissionen auftreten; diese sind in den Tabellen durch Fettdruck hervorgehoben.

Anilin. Leuchtfarbe blau.

473 C, Cy, **CO**	420 N, CO	383 C, **H**, **CO_2**
471 C, N, **CO**	418 **H**, Cy	382 C
469 C, Cy, **CO**	417 N, Cy	381 **N**
467 C, **CO**,	415 Cy, CO_2	
	413 N, CO_2	

Dimethylanilin. **Leuchtfarbe blau.**

475 Cy, **CO**
473 C, Cy, **CO**
470 C, CO
467 C, **CO**

422 Cy
419 N, CO
418 **H**, Cy
417 N, Cy
415 Cy, **CO_2**
410 C, N

385 C, N, Cy, **CO_2**
383 C, **H**, **CO_2**
382 C
381 **N**

α-Naphthylamin. **Leuchtfarbe blau.**

434 N
427 N, **H**, CO
420 N, CO
404 N, **H**, CO_2

397 H, **N**, **CO_2**
385 C, N, Cy, **CO_2**
384 C, **H**, Cy, **CO_2**

o-Phenetidin. **Leuchtfarbe weißlich blau.**

384 C, **H**, Cy, CO_2.

Tetralin. **Leuchtfarbe grün.**

554—532; 514—504; 476—467.

Vielleicht Eigenspektrum.

Naphthalin. **Leuchtfarbe blau.**

481—475 (schwach, verwaschen).

Vielleicht Eigenspektrum.

Leuchten im Teslarohr. (7)

Druck 2—10 mm; Expositionszeit 5—10 Min.

Anilin. **Leuchtfarbe weißlich.**

478—466 wohl Eigenspektrum.

466 N, C, NH_3
460 N, Cy, NH_3
453 N, Cy, NH_3
447 N, NH_3
443 N
422 N, Cy

420 N, CO
418 N, Cy
385 C, N, Cy
384 C
383 C
382 N

Dimethylanilin. **Leuchtfarbe weißlichblau.**

466 N, C, NH_3
459 N, Cy, NH_3
453 N, Cy, NH_3
447 N, NH_3

α-Naphthylamin. **Leuchtfarbe blau.**

462 CO, NH_3
453 N, Cy, NH_3
431 N ?
429 N, CO
420 N, CO

418 N, Cy
415 Cy
385 C, N, Cy
383 C
381 N

Bemerkungen.

1) K. Schaum, Diese Zeitschr. **9**. 414. 1911; W. Hornschu, Marburger Diss. 1908.

2) Näheres in der II. Mitteilung.

3) K. Stuchtey, Diese Zeitschr. **19**. 161. 1920.

4) Gießener Dissertation 1921.

5) H. Kauffmann, Zeitschr. f. physik. Chem. **26**. 719. 1898; **28**. 673. 1899.

6) H. v. Dechend, Ann. d. Phys. **30**. 719. 1909.

7) S. dazu W. H. McVicker, J. K. Marsh und A. W. Stewart, Journ. chem. Soc. London und Phil. Mag. 1923—1926.

Gießen, Physikalisch-chemisches Institut, Juni 1926.

Über das Wesen der optischen Sensibilisierung und der Desensibilisierung.

Von

H. H. Schmidt.

(Wiss. Lab. der Firma O Perutz, München.)

Mit 3 Figuren auf 1 Tafel.

Unter diesem Titel haben Kögel und Steigmann in dieser Zeitschrift (**24**, S. 18) sehr interessante Versuche über die Ausbleichung veröffentlicht, die unter Heranziehung der Dehydrierungstheorie die Grundlage zu einer zweifellos beachtenswerten Theorie der Sensibilisierung und Desensibilisierung bei Silberhalogeniden abgaben. Um die Brauchbarkeit dieser Theorie zu ergründen, ist es zweckmäßig, die Wege zu verfolgen, auf denen nach diesen Vorstellungen die Übertragung der Lichtenergie überhaupt stattfindet. Nach dieser Theorie hat man sich energetisch den Vorgang bei der Belichtung so vorzustellen, daß die vom Halogensilber absorbierte Energie auf die Gelatine übertragen wird, dort zur Bildung von aktivem Wasserstoff Anlaß gibt, der weiter bei nichtsensibilisierten Platten zur Reduktion des Halogensilbers führen soll. Das ist, mit anderen Worten ausgedrückt, was die beiden Autoren mit „Aktivierung des Wasserstoffs durch das Halogensilber" bezeichnen. Die Desensibilisierung

soll dann dadurch zustande kommen, daß die desensibilisierenden Farbstoffe dem Halogensilber den aktivierten Wasserstoff, den sie zur eigenen Reduktion verwenden, entziehen und so seine Reduktion erschweren. Bei der Sensibilisierung dagegen soll dem Halogensilber auch noch der vom Farbstoff in seinem Absorptionsgebiet in ähnlicher Weise wie oben aktivierte Wasserstoff zur Verfügung stehen, weil die Sensibilisatoren geringere Neigung zur Reduktion haben sollen.

Diese Vorstellungen stehen, so interessant sie sonst sind, in Widerspruch mit den modernen Vorstellungen über den Mechanismus der Lichtwirkung auf Silberhalogenide einerseits und mit den experimentellen Daten über die Ausbleichgeschwindigkeit von Sensibilisatoren und Desensibilisatoren andererseits. Danach befindet sich das Halogensilber nach erfolgter Lichtabsorption in einem reaktionsfähigen Zustand (für den die beiden Autoren den Ausdruck „Lichtkörperchen" neu geprägt haben), nach einem unter günstigen Umständen erfolgten Quantensprung vom Bromion zum Silberion erhält man atomares Silber und Brom, die beide wahrscheinlich durch Adsorptionskräfte am Korn gebunden bleiben. Die Gelatine in ihrer Eigenschaft als Halogenakzeptor verhindert bis zu einem gewissen Grade den freiwillig verlaufenden Prozeß der Rekombination. Es besteht also zwischen dieser Auffassung und den Postulaten von Kögel und Steigmann eine starke Diskrepanz. Nach der modernen Theorie kommt die Lichtenergie direkt zur Wirkung, nach Kögel und Steigmann macht sie einen Umweg über die Gelatine. Ein Vorgang, der höchst unwahrscheinlich ist und auch bei den bindemittelfreiem Halogensilber, z. B. bei Daguerretypplatten, nicht einmal möglich ist. Auch bei der Sensibilisierung erfolgt der Energietransport direkt, wobei man allerdings zwischen sauren und basischen Farbstoffen unterscheiden muß. Sowohl bei der Sensibilisierung mit sauren als mit basischen Farbstoffen kommt es zur Ausbildung bestimmter chemischer Verbindungen (schwerlösliche Silberfarbstoffsalze bei sauren, Metallhaloidfarbstoffverbindungen, verbunden mit Umlagerungen und Auftreten von Fluoreszenz, bei basischen Farbstoffen, Figg. 1 u. 2).

Dieser Vorgang ist, wie sich leicht aus der Verschiebung des Sensibilisierungspektrums gegen das Absorptionsspektrum berechnen läßt, mit bei chemischen Reaktionen üblicher Wärmetönung verknüpft (ca. 2000—3000 cal). Es kommt zu sehr stabilen Verbindungen, die z. B. durch Wasser nicht mehr spaltbar sind, in deren Innern sich der Energieübergang vollzieht. Im Falle der sauren Sensibilisatoren vom Farb-

stoffanion zum Gittersilberion, im Falle der basischen Farbstoffe vom Farbstoffkation zum Gitterbromion oder zum Gittersilberion. Diese Vorstellungen werden sich durch Äquivalentmessungen, ähnlich den von Eggert und Noddak (Z. f. Physik **20**. 299; **31**. 922) ausgeführten, vertiefen lassen und geben zum ersten Male eine Erklärung, warum Sensibilisierungs- und Absorptionsspektrum eines Farbstoffes nie zusammenfallen. Aus energetischen Gründen und aus den experimentellen Befunden über die Wichtigkeit des Kations bei der Umlagerung möchte ich den Schluß ziehen, daß die Energie direkt vom Farbstoff auf das Gittersilberion übertragen wird. Mit der Theorie von Kögel und Steigmann diese Diskrepanz zu erklären, dürfte auf große Schwierigkeiten stoßen.

Ich möchte zur Illustration noch zwei Abbildungen aus einer an anderer Stelle erscheinenden Arbeit, die auch Gegenstand eines Vortrages anläßlich der Tagung des Vereins f. angew. Chemie in Kiel[1]) ist, wiedergeben, aus denen alles Weitere zu ersehen ist. Auch die Desensibilisierung ist nicht auf die größere Wasserstoffbegierde dieser Farbstoffe zurückzuführen, da z. B. Nilblau, ein sonst guter Desensibilisator, nur schwer ausbleicht, während gute Sensibilisatoren, wie Pinachrom, Pinaverdol usw., verhältnismäßig rasch ausbleichen. Die besonders günstig liegenden Verhältnisse beim Methylenblau dürfen nicht verallgemeinert werden.

Um so mehr als das Grundexperiment der beiden Autoren über die Ausbleichung bei Methylenblauhalogensilbergelatineschichten durch genauere Versuche wesentlich erweitert und vertieft werden kann. Versuche, die sich neben dem Abklingen der latenten Bilder auf Farbstoffgelatinescheiben auch mit der Verbesserung der Entwicklung dieser latenten Bilder beschäftigten, haben ergeben, daß alle gebräuchlichen sauren und basischen Sensibilisatoren und Desensibilisatoren, die bekanntesten Thiazine, Oxazine, Azine, ja selbst Kristallviolett, Rosolsäure, Äthylviolett, Methylviolett usw. den Methylenblaueffekt geben. (Bis jetzt wurden etwa 25 Farbstoffe gefunden.) Neuerdings haben auch Kögel und Steigmann ihre diesbezüglichen Versuche erweitert (Koll.-Z. Bd. 39, H. 1). So ist z. B. aus Fig. 3, die einer in einiger Zeit erscheinenden Arbeit über Ausbleichung entnommen ist, zu ersehen, daß auch mit geeigneter silbersalzfreien Entwicklung bei bestimmten Halogensilberschichten auch ohne Silbervorbad das Halogensilber in dem Absorptions-

[1]) Referat darüber: Zeitschr. f. angewandte Ch. **39**, S. 698.

gebiet des Farbstoffes entwickelbar wird, obwohl die gleichzeitig mitbelichtete Methylenblaugelatinescheibe, die zusammen mit der Halogensilberplatte in Methylenblaulösung 1:5000 angefärbt und auch sonst konform behandelt wurde, noch nicht den geringsten Bildeindruck gibt. Der Desensibilisator wird zum Sensibilisator und die Desensibilisierung ist der Anfang zur Sensibilisierung. Eine Ansicht, die dadurch gestützt wird, daß auch die bas. Desensibilisatoren ähnliche Umlagerungen als die bas. Sensibilisatoren durch Schwermetallhalogenide, vorwiegend Jodide, erleiden (siehe Fig. 2). Die Umkehrerscheinungen beim Jodsilber durch Desensibilisatoren und Sensibilisatoren sind von den Phänomen der Desensibilisierung bei Silberchlorid und Silberbromid zu trennen, da der Desensibilisator bei Jodsilber und jodsilberreichen Schichten chemisch anders, und zwar fester gebunden ist, als bei den anderen Silberhalogeniden. Die Stabilität dieser Verbindungen wird am besten demonstriert durch das Verhalten sensibilisierter und desensibilisierter Schichten und Jodsilber = -Ausbleichschichten gegen Wasser. Die Desensibilisierung wird durch Waschen, je nach dem angewandten Farbstoff, mehr oder weniger stark aufgehoben (bei Methylenblau z. B. weniger als bei Phenosafranin), sensibilisierte Schichten und reine Jodsilberausbleichschichten (die Versuche erstreckten sich auf nichtvorbelichtete Platten) sind dagegen gegen Wasser beständig. Unsere Versuche über die Natur der bei der Sensibilisierung und Desensibilisierung entstehenden chemischen Individuen sind noch nicht abgeschlossen und behalten wir uns dieses Arbeitsgebiet noch für einige Zeit vor.

Beim Jodsilber ist z. B. der desensibilisierte Phenosafranin schon so fest gebunden, daß er nicht mehr ausgewaschen wird, er ist zum schwachen Sensibilisator geworden, was bei Methylenblau noch ausgeprägter in Erscheinung tritt. Diese Wasserstoffbegierde der Desensibilisatoren wäre also eine Funktion des Halogensilbersubstrates, was undenkbar ist. Näheres wird aus der erwähnten Arbeit zu ersehen sein.

Zusammenfassend kann man sagen, daß die Theorie von Kögel und Steigmann in hohem Maße unwahrscheinlich ist und teilweise mit den Experimenten in Widerspruch steht.

Die Sensibilisierung der Ausbleichung der Farbstoffe in Wasser und in Gelatine durch Halogensilber wird meines Erachtens durch die Energie bewirkt, die vom Halogensilber quantenmäßig auf-

genommen und wieder abgegeben wird, also nicht zu photochemischen Umsetzungen im Halogensilber führt. Von der Realität dieser Oszillationen kann man sich leicht überzeugen, wenn man Halogensilberschichten von geringer Dicke in der Durchsicht betrachtet. Hochempfindliche Schichten sind z. B. in der Aufsicht gelb, in der Durchsicht dagegen stahlblau. Diese vom Halogensilber wieder abgegebene Energie führt zu den Erscheinungen, die Kögel und Steigmann beschrieben haben. Dieser Vorgang hat ein Analogon in der Dissoziation des Wasserstoffmoleküls durch angeregte Quecksilberatome (Cario und Frank, Z. f. Physik **11.** 161. 1922). Ultraviolette Bestrahlung bestimmter Wellenlängen allein führt nicht zur Spaltung, die erst eintritt, wenn Quecksilberdampf dem Wasserstoff beigemischt wird. Die vom Quecksilber aufgenommene und quantenmäßig übertragene Energie führt rasch zur Dissoziation des Wasserstoffmoleküls. Die Rolle des Quecksilbers wird bei den erwähnten Ausbleichversuchen vom Silberhalogenid übernommen.

(Eingegangen am 21. Mai 1926.)

Erklärungen zu Tafel II.

Fig. 1.

Spektrum *a*: Sensibilisierungsspektrum einer Erythrosinplatte.

Spektrum *b*: Absorptionsspektrum einer Erythrosingelatinescheibe auf Erythrosinplatte.

Spektrum *c*: Absorptionsspektrum einer Erythrosinsilbergelatinescheibe auf Erythrosinplatte.

Spektrum *d*: Sensibilisierungsspektrum einer Pinachromplatte.

Spektrum *e*: Absorptionsspektrum einer Erythrosingelatinescheibe auf Pinachromplatte.

Spektrum *f*: Absorptionsspektrum einer Erythrosinsilbergelatinescheibe auf Pinachromplatte.

Die Spektren *d—f* sind angeführt, um die Absorptionsgrenze der Erythrosinsilbergelatinescheibe festzustellen. Man sieht, daß diese mit der Sensibilisierungsgrenze (Spektr. *a*) zusammenfällt. Spektr. *b* läßt die Rotverschiebung deutlich erkennen.

Fig. 2.

Spektrum *a*: Sensibilisierungsspektrum einer Pinachromplatte.

Spektrum *b*: Absorptionsspektrum der Pinachromlösung 1 : 1000 auf Pinachromplatte.

Spektrum *c*: Absorptionsspektrum des durch Metallhaloide umgelagerten Pinachroms auf Pinachromplatte.

Spektrum *d*: Sensibilisierungsspektrum einer Pinacyanolplatte.

Spektrum *e*: Absorptionsspektrum der Pinachromlösung 1 : 1000 auf Pinacyanolplatte.

Spektrum *f*: Absorptionsspektrum des durch Metallhaloide umgelagerten Pinachroms auf Pinacyanolplatte.

Die Spektren *d—f* sind angeführt worden, um die Absorptionsgrenze der Metallhaloidfarbstoffverbindung festzustellen. Die Sensibilisierungsgrenze (Spektrum *a*) füllt ebenfalls mit der Absorptionsgrenze (Spektrum *f*) zusammenfällt. Spektrum *b* läßt deutlich die große Diskrepanz zwischen Absorptions- und Sensibilisierungsgrenze erkennen. Als Metallhaloide kommen neben den Silberhalogeniden besonders Zink-, Kadmium-, Quecksilber-, Goldhalogenide in Betracht.

Fig. 3.

Teil *a*: Methylenblaugelatinescheibe.

Teil *b*: Methylenblauhalogensilbergelatinescheibe.

Die Sensibilisierung ist an der Ausbildung des gelben und roten Farbstreifens zu erkennen. Die genau gleichbehandelte Methylenblauscheibe reagiert noch nicht.

Für die Redaktion verantwortlich: Prof. K. Schaum in Gießen.

a
b
c
d
e
f

Fig. 1.

a
b
c
d
e
f

Fig. 2.

a b

Fig. 3.

H. H. Schmidt. *Verlag von Johann Ambrosius Barth in Leipzig.*

Metzger & Wittig, Leipzig.

XXIV. Band Heft 7

ZEITSCHRIFT

für

wissenschaftliche Photographie Photophysik und Photochemie

Unter Mitwirkung befreundeter Fachgenossen

insbesondere von

H. Kayser
o. em. Professor an der Universität Bonn

herausgegeben von

K. Schaum
o. ö. Professor an der Universität Gießen

1926

Verlag von Johann Ambrosius Barth in Leipzig
Salomonstraße 18b

September 1926

Inhaltsverzeichnis.

Originalarbeiten.

Anfragen und Manuskriptsendungen sind zu richten an

Professor Dr. K. Schaum, Gießen, Wilhelmstr. 14.

Die Redaktion bittet die Verfasser einschlägiger Werke und Monographien sowie deren Verleger um Zusendung von Rezensionsexemplaren, damit eine schnelle und vollständige Berichterstattung möglich ist.

Für die Aufnahme von Dissertationen gelten besondere Bedingungen, welche vom Verlag bekanntgegeben werden.

Zeitschrift für wissenschaftliche Photographie, Photophysik und Photochemie

XXIV. Band. 1926. Heft 7.

Über Dunkelkammerbeleuchtung unter besonderer Berücksichtigung der psychologischen Empfindlichkeit des menschlichen Auges.

Von

H. Arens und J. Eggert.

Mit 13 Figuren im Text.

A. Alte Anschauung.

Bei der Herstellung einer Dunkelkammerbeleuchtung hat man sich bis jetzt nur durch die spektrale Empfindlichkeit der photographischen Platte leiten lassen: Man machte von der weißen Lichtquelle, mit der man die Dunkelkammerlampe ausstatten wollte, eine spektrographische Aufnahme auf der in der Dunkelkammer zu verarbeitenden Plattensorte. Die Stellen, an denen dieses Spektrogramm am wenigsten geschwärzt war, wurden für Dunkelkammerbeleuchtung als die günstigsten angesehen.

Fig. 1.
Durchlässigkeit eines Dunkelkammerfilters für orthochromatische Platten.

Da sich die verschiedenen Emulsionen (unsensibilisierte, orthochromatische, panchromatische) in bezug auf ihre spektrale Empfindlichkeit unterscheiden, so ergaben sich für diese auch verschiedene Dunkelkammerbeleuchtungen.

Für orthochromatische Platten, deren unempfindlichste Stelle im äußersten Rot liegt, war man bestrebt, die Durchlässig-

keit des Dunkelkammerfilters möglichst in das langwellige Rot zu legen und nach dem kurzwelligen Ende des Spektrums bis höchstens 650 mμ reichen zu lassen (vgl. Fig. 1).

Fig 2.

— Durchlässigkeitskurve eines Dunkelkammerfilters für unsensibilisierte Emulsion.
— Durchlässigkeitskurve eines Dunkelkammerfilters für orthochromatische Emulsion (vgl. Fig. 1).

Bei unsensibilisierten Platten liegt die unempfindlichste Stelle ebenfalls im äußersten Rot; man hielt daher eine Beleuchtung, die nur dieses Rot enthält, auch in diesem Falle für die sicherste.

Fig. 3a. Fig. 3b.

Schematische Empfindlichkeitskurven der orthochromatischen und der unsensibilisierten Emulsionen für das Spektrum der Nitralampe.[1])

Man ging aber mit dem Filter für unsensibilisierte Emulsionen doch weiter ins Orange etwa bis 600 mμ (vgl. Fig. 2), und zwar aus folgendem Grunde: Die Empfindlichkeit steigt nach Orange zu bis

[1]) Gemeint ist eine gasgefüllte Metallfadenlampe (Halbwattlampe), die im folgenden mit Nitralampe bezeichnet ist.

etwa 600 mμ ebenso an, wie bei orthochromatischen Platten, aber die Empfindlichkeit ist in diesen Gebieten bei unsensibilisierten Platten geringer als bei orthochromatischen. Schematisch würden sich also die Verhältnisse durch die Figuren 3a und 3b darstellen lassen, in denen die Abhängigkeit der Empfindlichkeiten von den Wellenlängen wiedergegeben sind. Die Gebiete, welche für die betreffende Dunkelkammerbeleuchtung benutzt werden, sind schraffiert.

B. Neue Anschauung.

I. Prinzip und Definitionen.

Es hat sich nun herausgestellt, daß man grundsätzlich zu anderen Anschauungen über die notwendigen Eigenschaften einer geeigneten Dunkelkammerbeleuchtung gelangt, wenn man neben der bisher allein berücksichtigten spektralen Empfindlichkeit der photographischen Schichten auch die psychologischen Eigenschaften des Auges in Abhängigkeit von der Lichtwellenlänge in Betracht zieht.

In erster Linie wollen wir den Begriff der Helligkeit betrachten. Ein absolutes Maß für diese Größe gibt es nicht, da man Empfindungen nicht messen kann. Man kann höchstens ähnliche Empfindungen (in diesem Falle Helligkeiten) miteinander vergleichen, wobei man bereits auf Schwierigkeiten stößt, wenn es sich darum handelt, die Helligkeiten von Lichtarten verschiedener Wellenlänge in quantitative Beziehung zueinander zu setzen. Nehmen wir aber einmal an, es sei photometrisch möglich, einen solchen Vergleich anzustellen, so läßt sich das Verhältnis zweier Helligkeiten definieren. Im folgenden sei unter diesem Quotienten das psychologische Helligkeitsverhältnis verstanden, bezogen auf gleiche Energie der beiden Strahlungen. Hat man z. B. zwei Spektrallinien in bezug auf ihre psychologischen Helligkeiten zu vergleichen, so soll man sie energetisch gleich groß machen (gemessen mit der Thermosäule) und das Helligkeitsverhältnis dieser beiden Lichtquellen auf einer Photometerbank bestimmen. Die ermittelte Zahl ist das gesuchte psychologische Helligkeitsverhältnis.

Wie sich die einzelnen Spektrallinien in dieser Richtung verhalten, geben die bekannten psychologischen Helligkeitskurven des Spektrums an (vgl. Fig. 4).

Hier haben wir also Diagramme vor uns, die uns zeigen, in welcher psychologischen Helligkeitsverteilung das menschliche Auge

ein äquienergetisches Spektrum (d. h. ein solches, das in allen Spektralbezirken die gleiche Energie emittiert[1]) empfindet, und zwar bezieht sich Kurve *h* auf starke Lichtintensitäten, Kurve *d* auf schwache; Kurve *h* entspricht also der Helladaptation des Auges und besitzt ein Maximum im Gelbgrünen (550 mμ) und Kurve *d* der Dunkeladaptation des Auges (Maximum im Blaugrünen bei 520 mμ).

Fig. 4.

Psychologische Helligkeitskurven (nach Schrödinger: Die Naturw. 1924. S. 925). *h* für Helladaptation, *d* für Dunkeladaptation.

Wie die Sicherheit der Dunkelkammerbeleuchtung mit den psychologischen Eigenschaften des menschlichen Auges zusammenhängt, soll an einem Beispiel erläutert werden: Wir denken uns gemäß Fig. 5 zwei Filter hergestellt, von denen das eine um 700 mμ und das andere um 600 mμ ihre Durchlässigkeit haben. Die Durchlässigkeit (durchgelassene Strahlung dividiert durch auftreffende Strahlung) bei 700 mμ sei gleich der bei 600 mμ. Stellen wir hinter diese Filter in je einer Dunkelkammerlampe Lichtquellen, die bei 700 mμ und bei 600 mμ gleiche Energie besitzen, so wird aus den Lampen auch gleiche Energie herauskommen. Lassen wir nun diese Strahlung auf je eine photographische Platte gleiche Zeit ein-

[1]) Bei keiner unserer Lichtquellen ist das Spektrum äquienergetisch; denn alle strahlen mehr (Kunstlicht) oder weniger (Sonne) vorzugsweise ihre Energie im Rot aus. Immerhin erscheint auch ein Sonnenspektrum im Grün am hellsten.

wirken, so werden wir, wenn man die nicht ganz zutreffende Annahme macht, daß bei 700 und bei 600 mμ gleiche photographische Empfindlichkeit herrscht, auf den Platten nach dem Entwickeln gleiche Schwärzungen erzielen. Nach der bis jetzt herrschenden Anschauung würde man also beide Lampen als gleich sicher ansehen. Nun ist aber die psychologische Helligkeit bei 600 mμ bedeutend größer als bei 700 mμ, wie die aus aus Fig. 4 noch einmal in Fig. 5 eingetragene Helligkeitskurve *h* zeigt. Würden wir also vor die Wahl gestellt werden, eine der beiden Lampen zu wählen, so würden wir uns für die bei 600 mμ entscheiden, weil man bei ihr besser sehen kann.

Fig. 5.

Schematische Durchlässigkeitskurven zweier Dunkelkammerfilter.
— = Durchlässigkeit. --- = Helligkeit.

Wir hatten es hier mit zwei Dunkelkammerbeleuchtungen gleicher photographischer Wirkung, aber verschiedener Helligkeit zu tun.

Man kann aber auch umgekehrt verfahren: Steigern wir im obigen Beispiel die Energie bei 700 mμ derart, daß hier die Helligkeit der bei 600 mμ gleichkommt, so wird nunmehr das photographische Material in gleicher Zeit bei 700 mμ mehr verschleiert als bei 600 mμ. Auch in diesem Fall ist die Lampe bei 600 mμ der bei 700 mμ vorzuziehen (gleiche Helligkeit, aber verschiedene photographische Wirkung).

Um es zu wiederholen: Wir fanden, daß bei gleicher photographischer Wirkung die Lampe bei 600 mμ heller ist als die bei 700 mμ, und daß bei gleicher Helligkeit die Lampe bei 600 mμ weniger schleiert als bei 700 mμ. Beide Momente lassen uns die 600 mμ-Lampe besser erscheinen als die 700 mμ-Lampe.

Da die gemachte Voraussetzung, daß bei 700 mμ und bei 600 mμ die gleiche photographische Empfindlichkeit herrscht, nicht

ganz zutrifft, müssen wir weiter überlegen, wie sich die Verhältnisse gestalten, wenn die Platte bei 600 mμ höher empfindlich ist als bei 700 mμ. Es wird dann, falls aus den Lampen wieder gleiche Energien herauskommen, in gleicher Zeit die Platte bei 600 mμ stärker schleiern. Die alte Anschauung verwirft also die Beleuchtung bei 600 mμ. Nun ist aber, wie in Fig. 5 durch die Kurve h angedeutet ist, die psychologische Helligkeit bei 600 mμ bedeutend größer als bei 700 mμ. Es ist daher sehr wohl möglich, daß, wenn wir die Energie bei 600 mμ so weit herabsetzen, bis mit der bei 700 mμ photographisch gleiche Wirksamkeit erreicht ist, die Beleuchtung in diesem Zustande doch noch heller ist, als bei 700 mμ. Wir hätten dann also wieder den Fall: gleiche photographische Wirkung, aber größere Helligkeit bei 600 mμ.

Würden wir die Energie bei 600 mμ noch weiter verringern, bis mit 700 mμ gleiche Helligkeit erreicht wäre, so würde bei 600 mμ nunmehr geringere photographische Wirkung vorhanden sein (gleiche psychologische Helligkeit, aber verschiedene Wirksamkeit).

Das Resultat dieser Untersuchungen würde uns dazu bestimmen, die 600 mμ-Lampe der 700 mμ-Lampe vorzuziehen.

Das Beispiel lehrt uns also:

Für das Sicherheitsverhältnis zweier Dunkelkammerbeleuchtungen ist neben dem Empfindlichkeitsverhältnis des photographischen Materials auch das psychologische Helligkeitsverhältnis für die betrachteten beiden Spektralbereiche zu berücksichtigen.

Hieraus folgt als Definition für das Sicherheitsverhältnis zweier Dunkelkammerbeleuchtungen: Das Sicherheitsverhältnis zweier Dunkelkammerbeleuchtungen ist gegeben durch das Verhältnis der Zeiten, bei welchen die gleiche photographische Wirkung (gleicher Schleier) hervorgerufen wird, nachdem sie auf gleiche Helligkeit gestellt sind.

II. Untersuchungen für die Praxis.

a) Methode.

Aus der soeben aufgestellten Definition, daß die in irgendeinem Maß ausgedrückte Sicherheit S einer Dunkelkammerbeleuchtung eine Funktion F der photographischen Empfindlichkeit P und psychologischen Helligkeit H ist, folgt die Beziehung

$$S = F(P, H).$$

Da nun P und H beide von der Wellenlänge des betreffenden Spektralbezirkes abhängen, ist auch die Sicherheit eine Funktion in der Wellenlänge. Mit anderen Worten: Es gilt

$$P = \varphi(\lambda)$$
$$H = \psi(\lambda),$$

wobei die Zeichen φ und ψ etwa die Funktionen bedeuten, die in den Figuren 3 und 4 graphisch dargestellt sind, Im Hinblick auf die erste Gleichung muß somit auch eine Funktion Φ bestehen, die die Abhängigkeit der Sicherheit von λ wiedergibt: $S = \Phi(\lambda)$. Die Kurve, die diesen Zusammenhang für ein bestimmtes photographisches Material veranschaulicht, und die wir die Sicherheitskurve nennen wollen, gibt uns an, wie weit die Strahlung einer Wellenlänge zur Dunkelkammerbeleuchtung für jene Plattensorte brauchbar ist. Die Kurve der Fig. 6 zeigt z. B., daß die Sicherheit im äußersten Rot

S
700 λ (mμ) ⟶ 600

Fig. 6.
Sicherheitskurve der Dunkelkammerbeleuchtung für unsensibilisierte Emulsionen. S = Sicherheit.

gering ist, daß sie bis 620 mμ ansteigt und bis 575 mμ wieder abfällt, um von nun an immer sehr klein zu bleiben. Mit anderen Worten: Die gesuchte spektrale Energieverteilung der betrachteten Dunkelkammerbeleuchtung ist durch Fig. 6 gegeben. Würden wir z. B. eine Lichtquelle mit äquienergetischem Spektrum benutzen, so wäre das Durchlässigkeitsspektrum des verwendeten Filters mit der Sicherheitskurve (Fig. 6) identisch. Hieraus folgt:

Die Sicherheitskurve einer Dunkelkammerbeleuchtung für eine bestimmte photographische Schicht gibt gleichzeitig die Durchlässigkeitskurve des Dunkelkammerfilters an.

Es ist also von großer Wichtigkeit, die Sicherheitskurve für jeden Emulsionstypus zu kennen. Zur Ermittlung dieser Kurve beschreiten wir folgenden Weg:

Wir gehen von einem Spektrum mit gleicher Helligkeit für alle Spektralgebiete aus und untersuchen die photographische Wir-

kung. Lassen wir ein solches „gleich helles" Spektrum auf eine photographische Platte einwirken, so erhält man eine bestimmte Schwärzungsverteilung. Spektralbezirke, bei denen die Platte wenig geschwärzt ist, sind für die Dunkelkammerbeleuchtung günstig, während Gebiete, bei denen die Platte stark geschwärzt ist, für die Dunkelkammerbeleuchtung ungünstig sind.

Zu der Sicherheitskurve gelangt man in der Weise, daß man das gleich helle Spektrum in abgestuften Zeiten auf eine Platte einwirken läßt und an dem resultierenden Photogramm für jede Wellenlänge die Zeiten feststellt, für welche die gleiche Schwärzung (etwa die Schwelle) hervorgerufen ist. Die Zeitwerte als Funktion der Wellenlänge aufgetragen, ergeben die Sicherheitskurve bzw. die Durchlässigkeitskurve des Filters.

Fig. 7.
Helligkeitsverteilung eines Spektrums der Nitralampe (*N*).

Zur Ausführung dieser Methode war es zunächst unsere Aufgabe, ein gleich helles Spektrum herzustellen. Die Helligkeitsverteilung eines Spektrums der Nitralampe ist schematisch in Fig. 7 dargestellt (Kurve *N*). Um dieses Spektrum gleich hell zu machen, d. h. eine Helligkeitsverteilung zu schaffen, wie sie etwa durch die Horizontale *H* in Fig. 7 dargestellt ist, ist die Energie zwischen λ_1 und λ_{11} herabzusetzen, dagegen rechts von λ_{11} und links von λ_1 zu erhöhen. Dies ist am einfachsten dadurch möglich, daß wir ein Filter vor den Spektrographen setzen, dessen Absorptionskurve (nicht wie bisher Durchlässigkeitskurve) die Form der Kurve *N* in Fig. 7 hat. Das Filter müßte also am stärksten zwischen λ_1 und λ_{11} absorbieren und im Rot und Blau durchlässig sein. Die Farbe eines solchen Filters ist mit Purpurblau zu bezeichnen. Die praktische Ausführung des Verfahrens geschah folgendermaßen:

Vor eine geeignet eingebaute 1000-Watt-Lampe stellten wir ein Filter aus fließendem Wasser, um die erhebliche Wärmestrahlung

zu beseitigen. Wir mußten ferner die kurzwelligen Strahlen vom Spektrographen fernhalten, weil diese auf die Platte infolge des Lichthofes vom blauen Teil des Spektrums und durch die im Spektralapparat herrschende diffuse Reflexion längst verschleiernd wirken, ehe die langwelligen Strahlen einen Eindruck auf der Platte hinterlassen. Das geschah durch ein vor den Spektralapparat gestelltes Gelbfilter.

Um das so entstehende „Restspektrum“ von 700 mμ bis 500 mμ in allen seinen Teilen gleich hell zu machen, wurde vor den Spektralapparat außerdem eine Kuvette mit einem rot durchlässigen Farbstoff gesetzt. Für unseren Spektrographen (Vogel) eignete sich Indigotine extra. Wurde der Farbstoff sehr konzentriert gewählt, so erschien auf der Mattscheibe nur das äußerste Rot. Verdünnte man, so bildete sich allmählich das Orange, Gelb und Gelbgrün aus, zuerst noch dunkler als das Rot, dann aber gleichhell mit Rot und schließlich heller als dieses. Durch Zugabe neuen Farbstoffs ließ sich die zu helle Zone wieder verdunkeln. Auf diese Weise gelang es schließlich, die Konzentration zu bestimmen, bei der das Restspektrum gleich hell war. Ganz gleichhell ließ es sich nicht machen, denn im äußersten Rot fiel die Helligkeit stark ab. Dies ist wichtig für die spätere Beurteilung der Spektrogramme Fig. 8 und 10).

α) Unsensibilisierte Platten.

Das soeben beschriebene „Restspektrum“ wurde zur Beantwortung der gestellten Fragen zunächst auf einer Agfa-Spezialplatte photographiert. Dies geschah unter fortschreitendem millimeterweisen Verschieben des Kassettendeckels. Die Zeitstufen variierten um den Faktor 1,5.

Das so erhaltene Zeitspektrogramm ist in Fig. 8 dargestellt.

Es hat folgendes Aussehen:

650 550 450

Fig. 8.

Spektrogramm des gleichhellen Spektrums auf einer Agfa-Spezialplatte (2 mal vergrößert).

von 510 mμ bis etwa 560 mμ starke Schwärzung
„ 560 mμ „ „ 620 mμ abnehmende Schwärzung
bei 620 mμ Minimum der Schwärzung
von 620 mμ „ „ 670 mμ wieder zunehmende Schwärzung
„ 670 mμ würde die Schwärzung noch weiter zunehmen,

wenn man die Helligkeit im äußersten Rot den übrigen Teilen des Spektrums hätte angleichen können. Hiervon wurde jedoch abgesehen, weil sich die Energie nicht mehr entsprechend erhöhen ließ.

Das Spektrogramm gibt nun die Form der Durchlässigkeit des Dunkelkammerfilters an und sagt aus: Das für die Agfa-Spezialplatte (also allgemein für hochempfindliche unsensibilisierte Emulsionen) geeignete Filter muß eine Durchlässigkeit besitzen, die bei 580 mμ beginnt, bei 620 ihr Maximum hat und nach 700 mμ wieder abfällt.

Wir versuchten nun dieses Resultat praktisch zu bestätigen. Zu diesem Zwecke stellten wir uns eine Reihe von Filtern mit verschiedener Durchlässigkeit nach dem kurzwelligen Ende her; das erste reichte nur von 700—650 mμ, das zweite von 700—600 mμ und so fort, das letzte von 700—580 mμ.

Mit diesen Filtern rüsteten wir mehrere Lampen aus und setzten sie (durch Variation der Kerzenstärke und der Entfernung) so vor eine Fläche, daß die von den einzelnen Lampen beleuchteten Flächenstücke gleich hell — natürlich verschiedenfarbig waren. Unter diesen Bedingungen wurde je eine Platte eine bestimmte Zeitlang belichtet. Die so erhaltene Schwärzung war am stärksten bei der Lampe, die nur bis 650 mμ reichte und wurde immer schwächer, je weiter die Filterdurchlässigkeit nach kurzen Wellen hin geöffnet war. Weiter als bis 675 mμ durfte die Durchlässigkeit nicht reichen, weil sich die Lampen (immer bei Einstellung auf gleiche Helligkeit) wieder verschlechterten.

Wir gingen nun dazu über, aus den genannten Filterbereichen durch Rot absorbierende Farbstoffe das langwellige Rot des Spektrums um 700 mμ von der Beleuchtung allmählich abzuschneiden und fanden, wie wir erwartet hatten, daß die Beleuchtung immer besser wurde (stets unter Innehaltung gleicher Helligkeit). Wir erreichten auf diese Weise ein Filter, das sich ausgezeichnet dem Spektrogramm des gleich hellen Spektrums in Fig. 8 anschmiegte.

Die Durchlässigkeitskurve und die sich aus dem Spektrogramm ergebende Kurve sind in Fig. 9 dargestellt.[1])

Wir sind somit zu dem Resultat gekommen, daß sich die Dunkelkammerbeleuchtungen (in gewissen Grenzen) immer mehr verbessern, wenn man die kurzwelligen Spektralbereiche hinzuzieht, das langwellige Rot dagegen ausschließt.

Dies läßt sich nach unserer Anschauung leicht erklären:

Im langwelligen Rot ist die Empfindlichkeit des Auges so gering, daß wir eine hohe Energie anwenden müssen, um eine genügend helle Beleuchtung zu erzielen. Diese Energie ist so groß,

Fig. 9.

Gegenüberstellung der Durchlässigkeitskurve des neuen Dunkelkammerfilters für unsensibilisierte Emulsionen (----) und der aus dem Spektrogramm des gleichhellen Spektrums (Fig. 8) errechneten Sicherheitskurve (—).

[1]) Damit die Möglichkeit besteht, die gemachten Angaben zu überprüfen, sei mitgeteilt, daß sich die angegebenen Zahlen auf das neue orange-rot gefärbte Agfa-Röntgendunkelkammerfilter Nr. 104 beziehen; dieses Filter wurde nach den in der Arbeit angegebenen Prinzipien für unsensibilisierte Emulsionen ausgearbeitet. Die Bezeichnung „Agfa-Röntgendunkelkammerfilter" wurde gewählt, weil das Filter vornehmlich für die Verwendung in Röntgendunkelkammern gedacht ist, in denen bekanntlich ausschließlich unsensibilisiertes photographisches Material (Röntgenplatten und -films) verarbeitet wird, im Gegensatz zu den Dunkelkammern der Amateure und Berufsphotographen, in denen auch sensibilisierte Platten entwickelt werden. Das Filter ist natürlich nicht nur für Röntgenemulsionen, sondern auch für alle hochempfindlichen, unsensibilisierten Platten zu gebrauchen; z. B. für Agfa-Extrarapid und Agfa-Spezial — nicht für sensibilisierte Materialien, zu denen z. B. Ultra-Spezial, Amateurfilme, wie Agfa-Rollfilm und Agfa Packfilm gehören. — Das Filter ist von der I. G. Farbenindustrie-Aktiengesellschaft (Agfa) Berlin zu beziehen.

daß sie die Platte trotz ihrer geringen Empfindlichkeit an dieser Stelle verschleiert.

Bei 620 mμ ist die psychologische Helligkeit so groß, daß nur eine geringe Energie nötig ist, um eine helle Beleuchtung zu schaffen und obwohl die Platte hier schon eine gesteigerte Empfindlichkeit besitzt, ist die Energie noch so gering, daß kein Schleier hervorgerufen wird.

Bei 680 mμ und darüber hinaus ist zwar die psychologische Helligkeit hinreichend groß, um mit geringer Energie eine relativ helle Beleuchtung zu erzielen; die Empfindlichkeit der Platte ist jedoch gleichzeitig so stark geworden, daß diese geringe Energie bereits Schleier erzeugt.

Unsere neuen Filter wurden nun zahlenmäßig mit den üblichen früheren Dunkelkammerbeleuchtungen in bezug auf ihre Sicherheit verglichen. Es stellte sich heraus, daß unser Filter

etwa 25 mal besser ist, als ein solches, das nur bis 680 mμ
„ 10 „ „ „ „ „ „ „ „ „ 650 mμ
„ 2,5 „ „ „ „ „ „ „ „ „ 600 mμ

geöffnet ist.

Das besagt z. B.: Wenn mit dem Filter bis 680 mμ in einer Minute ein gewisser Schleier erhalten wird, so entsteht dieser Schleier mit dem neuen Filter bei gleicher Helligkeit erst in 25 Minuten.[1])

β) Orthochromatische Emulsionen.

Nach diesen Erfolgen bei unsensibilisierten Emulsionen gingen wir zu orthochromatischen über. Genau wie dort das blaue Licht, mußten wir hier auch das störende gelbe Licht zwischen 500 mμ und 620 mμ vom Spektrographen fernhalten; dies geschah durch ein geeignetes Rotfilter, welches das Spektralgebiet zwischen 700 und 600 mμ ebensogut durchläßt, wie das vorher benutzte Gelbfilter. Die Aufnahme des in der früher beschriebenen Weise gleich hell gemachten Restspektrums auf einer Agfa-Chromoplatte ist durch Fig. 10 dargestellt.

Wir sehen auch hier die Forderung zum Ausdruck kommen, daß das letzte Rot abgeschnitten werden muß, daß wir aber andererseits viel weiter ins Kurzwellige gehen dürfen als früher angenommen wurde. Natürlich kann man die Filter nicht ebenso weit

[1]) Vgl. die Fußnote S. 239.

nach kurzen Wellen zu öffnen, wie bei unsensibilisierten Platten, weil wir sonst mit den sensibilisierten Regionen der Schicht in Konflikt geraten.

Leider müssen wir aus dem Spektrogramm erkennen, daß die Sicherheitslücke in Fig. 10 bei weitem nicht so tief einschneidet, wie bei Fig. 8; daher haben wir auch keine so eklatante Verbesserung der bisherigen gebräuchlichen Filter zu erwarten wie vorher.

Fig. 10.
Aufnahme des gleichhellen Spektrums auf einer Agfa-Chromoplatte.
Man beachte die durch den Pfeil gekennzeichnete Lücke, die allerdings im Original deutlicher zu sehen ist als hier.

Dazu kommt noch, daß die rot abschneidenden Farbstoffe, welche uns für die praktische Verwirklichung des Filters zur Verfügung stehen, eine zu flach ansteigende Durchlässigkeitskurve vom Rot nach kurzen Wellen zu besitzen. Immerhin gelingt es, ein Filter für orthochromatische Platten zu konstruieren, welches dreimal

Fig. 11.
Durchlässigkeitskurve des neuen Filters für orthochromatische Platten.

sicherer ist, als ein solches, das nur bis 680 mμ (dunkelrot) geöffnet ist und 1,5 mal besser als ein bis 650 mμ (mittelhellrot) geöffnetes (Die beiden Filter [680 und 650 mμ] wurden nach der alten Anschauung als sehr gut empfohlen.) Die Durchlässigkeit ist durch Fig. 11 dargestellt.

Dieses für die Praxis sehr wichtige Ergebnis wird noch durch ein Weiteres ergänzt: Das neue, ursprünglich für orthochromatische Platten ausgearbeitete Filter ist für unsensibilisierte Emulsionen ebenfalls sicherer, und zwar etwa 2,5 mal gegenüber dem Filter von 700—650 mμ (mittelhellrot) und 4,7 mal gegenüber dem Filter, das nur bis 780 mμ (dunkelrot) geöffnet ist. Der Photograph, der gewohnt war, nur bei dem dunkelroten Filter zu arbeiten, wird beim Entwickeln seiner orthochromatischen Platten auch bei dem nach der alten Anschauung „sicheren" roten Lichte sehr vorsichtig sein. Dagegen wird er (ebenfalls der alten Anschauung folgend) die unsensibilisierten Platten bei der vollen dunkelroten Beleuchtung entwickeln und erlebt dabei immer die Enttäuschung, daß seine Platten schleiern. Benutzt er nun das neue Filter (Fig. 11), so muß er zwar mit orthochromatischen Platten auch jetzt noch etwas vorsichtig sein (wenn auch nicht so peinlich [Faktor 3 gegenüber dem Filter bei 680 mμ bzw. 1,5 gegenüber dem bis 650 mμ]), aber er wird für unsensibilisierte Platten längst nicht mehr die Mißerfolge erleben, wie früher (Faktor 4,5 beim Filter bis 680 bzw. 2,5 beim Filter bis 650 mμ).

γ) Panchromatische Platten.

Auch panchromatische Emulsionen wurden nach dem neuen Prinzip untersucht. Da es nicht befriedigend möglich ist, das g a n z e Spektrum mit Hilfe eines Filters gleich hell zu machen, verfuhren wir etwas anders. Wir konstruierten einen Apparat, wie ihn Fig. 12a, b und c darstellt.

Zwei kleine Lochkameras *A* und *B* lassen sich dem Spektrum entlang verschieben. Durch die Löcher *a* und *b* konnte man die kreisförmige Öffnung des Objektives des Spektralapparates beobachten, welche bei jeder Stellung der Kamera im monochromatischen Lichte derjenigen Spektrallinie erschien, an welcher sich das Loch befand. *A* wird bei einer bestimmten Wellenlänge festgehalten und mit *B* können die übrigen Stellen des Spektrums durch Verschieben eines Graukeils *G* vor dem Loch *b* auf gleiche Helligkeit mit *a* gebracht werden. Wir hielten bei *A* die Spektrallinie 690 mμ fest und stellten der Reihe nach von 10 zu 10 mμ je eine andere Linie mit der ersteren gleich hell ein. An die Stelle des Auges setzten wir nun die Kassette *c*, wie sie in Fig. 12c dargestellt ist. Die Kassette enthielt einen 3 mm breiten Plattenstreifen einer panchromatischen Agfa-Platte verschiebbar, auf dem wir je eine Zeitskala für je eine Wellenlänge

anfertigten. Wir bestimmten dann die Zeiten, bei denen die Schwellen lagen. Das Resultat ist durch Fig. 13 dargestellt (Zeiten gleichen Schleiers).

a) b) c)

Fig. 12.

Apparat zur Bestimmung der Helligkeitsverteilung im Spektrum und der Sicherheitskurve für panchromatische Emulsionen.
a) Vorderansicht. b) Seitenansicht. c) Kassette.

Bisher hat man für panchromatische Platten und Farbenplatten ein Grünfilter zur Dunkelkammerbeleuchtung empfohlen, welches die Sensibilisationslücke bei 490 $m\mu$ („Grünlücke") ausnützen sollte. Empirisch hat man jedoch dieses Filter gar nicht in die Grünlücke

Fig. 13.

Sicherheitskurve der panchromatischen Agfa-Platte.

selbst gelegt, sondern um 30 $m\mu$ nach langen Wellen hin verschoben.[1]) Die Sicherheitskurve für die panchromatische Agfa-Platte (Fig. 13) zeigt die Berechtigung hierzu. Sie liegt bei 490 $m\mu$ sehr tief, während sie bei 520 $m\mu$ schon größere Werte annimmt.

[1]) Vgl. z. B. das Agfa-Schutzfilter Nr. 103.

Der bei weitem größere Wert liegt aber bei 620 mμ im Orange. Wir stellten daher einmal eine Beleuchtung an dieser Stelle her und fanden in der Tat, daß von 2 Lampen (eine bei 620 mμ und die andere bei 520 mμ), die bei direkter Betrachtung gleich hell erschienen, diejenige bei 620 mμ nicht so stark schleierte, wie die bei 520 mμ.

b) Psychologische Wirkungen der neuen Dunkelkammerbeleuchtungen.

Wir haben auf den Seiten 239—240 die große Überlegenheit der neuen orange gefärbten Filter für unsensibilisierte Emulsionen gegenüber den alten roten Beleuchtungen dargelegt. Zu diesen Vorteilen der größeren Schleiersicherheit bzw. der größeren Helligkeit kommen weitere Eigenschaften, die den Wert der neuen Beleuchtung steigern und die auf psychologischem Gebiet liegen.

α) Purkinjephänomen.

Man bemerkt zunächst, daß die orange gefärbte Beleuchtung den Raum viel weiter „ausleuchtet“, als die alte rote. Die Ursache hierfür ist das „Purkinjephänomen“, welches sich, wie erinnerlich, an folgenden Versuchen zeigen läßt. Wir betrachten eine rote und eine blaue Fläche bei heller Beleuchtung. Die Anfärbung sei so gewählt, daß das Blau dunkler aussieht als das Rot. Setzt man jetzt die Beleuchtungsstärke weitgehend herab, so erscheint die blaue Fläche als ein mittelhelles Grau und die rote Fläche als ein tiefes Schwarz. Die Helligkeitswerte der beiden Farben haben sich also umgekehrt. Warum bei heller Beleuchtung das Rot heller erscheint als das Blau, bei dunkler Beleuchtung dagegen das Blau heller als das Rot, folgt aus den Empfindlichkeitskurven von Fig. 4, S. 232. Vergleichen wir nämlich die Empfindlichkeit des Auges bei $\lambda = 600$ mμ (rot) und bei $\lambda = 450$ mμ (blau) bei Helladaptation (*h*), so verhalten sich die Ordinaten etwa wie 4,3 (rot) : 1 (blau). Bei Dunkeladaptation (*d*) ist dagegen das entsprechende Verhältnis 1 (rot) : 6,5 (blau). Man sieht aus den beiden Kurven leicht, daß die eben beschriebenen Verhältnisse (rot–blau) allgemein beim Übergang von längeren zu kürzeren Wellen stattfinden, d. h. daß bei gleich herabgesetzter Beleuchtung ein langwelligeres Licht bei weitem dunkler erscheint, als ein kurzwelliges. Wenden wir dies auf die alte rote (langwellig) und die neue orange (kurzwellig) gefärbte Beleuchtung an, so ergibt sich aus diesen Betrachtungen folgendes: Bei Helladaptation ist die

Empfindlichkeit des Auges für die beiden Lichtarten einander gleich groß; bei Dunkeladaptation ist das Auge für Orange empfindlicher als für Rot. Hieraus folgt für die Beleuchtung der Dunkelkammer: Hat man zwei mit jenen Filtern ausgestattete Lampen vor sich, die für Helladaptation gleich hell sind, so wird man die gleiche Helligkeit auch immer wieder bestätigen, sobald man in das Licht der Lampen direkt hineinsieht oder eine weiße Fläche betrachtet, die sich in geringer Entfernung von den Lampen befindet. Beleuchtet man dagegen mit den beiden Lampen entfernter liegende Gegenstände, die schwaches Licht reflektieren, so wird man finden, daß die orange gefärbte Lampe den Raum viel weiter „ausleuchtet“, als die rot gefärbte, denn wir befinden uns in dem Gebiete der Dunkeladaptation, wo orange heller ist als rot.

Besonders nach einigem Verweilen in der Dunkelkammer erscheint also durch die orange Lampe bald das ganze Zimmer erleuchtet, während man in einiger Entfernung der roten Lampe selbst mit ausgeruhtem Auge nur noch wenig sieht.

Dieselben Verhältnisse finden wir bei den beiden Beleuchtungen für panchromatische Platten in der Weise vor, daß die kurzwellige grüne Beleuchtung eine größere Leuchtkraft als die langwellige orange besitzt. Der Unterschied der beiden Beleuchtungen ist sogar noch größer, weil sie spektral weiter voneinander entfernt liegen (vgl. Fig. 4). Es ergibt sich, daß wir die grün gefärbte Beleuchtung zur Erhellung des Raumes der orange gefärbten vorziehen müssen. Da das orange gefärbte Licht schon in etwa 10 cm Entfernung von der Lampe sehr dunkel wirkt, kann man es nicht einmal zur Beobachtung der Entwicklung mit heranziehen.

Daß das Licht dieser orange gefärbten Dunkelkammerbeleuchtung so wenig weit leuchtet, steht nicht etwa in Widerspruch zu den gegenteiligen Erfahrungen bei der spektral ungefähr an derselben Stelle liegenden orange gefärbten Beleuchtung für unsensibilisierte Platten. Da die panchromatischen Platten für das ganze Spektrum auch in den Empfindlichkeitslücken (z. B. bei 620 mμ) ziemlich hoch empfindlich sind, so muß die Dunkelkammerbeleuchtung für sie viel dunkler eingerichtet sein, als für die in den betreffenden Gebieten bedeutend weniger empfindlichen, unsensibilisierten Emulsionen. Die dunkle, orange gefärbte Beleuchtung für panchromatische Platten leuchtet daher viel weniger weit, als die für unsensibilisiertes photographisches Material.

Die orange gefärbte Beleuchtung für panchromatische Emulsionen hat gegenüber der grünen aber doch einen Vorteil, sie erhöht nämlich die Kontraste dessen, was sie beleuchtet, was ebenfalls eine Folge des Purkinjephänomens ist. Auf einer beleuchteten schwarzen Fläche ist gewissermaßen die Beleuchtung weitgehend herabgesetzt, bei einer beleuchteten weißen Fläche nicht. Die Folge ist, daß nach dem Purkinjeeffekte die schwarze Fläche besonders dunkel erscheinen muß, d. h. daß die Kontraste zwischen schwarzer und weißer Fläche durch den Purkinjeeffekt erhöht werden. Wendet man diese Überlegung auf die Sichtbarkeit der schwarzen Zahlen und des weißen Zifferblattes einer Uhr an, so muß diese im orange Licht besser ablesbar sein, als im grünen, wo der Unterschied zwischen heller und dunkler Beleuchtung nicht so ausgeprägt ist. Auch hier bestätigt dies der Versuch dann, wenn man die Uhr sehr nahe an die beiden Lampen heranhält. Es wäre daher daran zu denken, eine doppelte Dunkelkammerbeleuchtung zu schaffen, eine grüne zum Beleuchten des Zimmers und zur Beobachtung der Entwicklung, ferner eine orange zum Beleuchten der Uhr.

β) Ermüdungserscheinungen.

Von großer praktischer Wichtigkeit für die Dunkelkammerbeleuchtung ist schließlich noch das psychologische Phänomen der Ermüdung. Es ist bekannt, daß das Auge für rotes Licht sehr schnell ermüdet; bei längerem Aufenthalt in der Dunkelkammer empfindet man z. B. sehr bald ein Flimmern vor den Augen oder bisweilen an anderen Tagen gewöhnt man sich überhaupt sehr schlecht an die Beleuchtung. Das Zimmer bleibt dunkel und nur das, was im Lichtkegel der Lampe liegt, ist zu erkennen. Alle diese Nachteile fallen bei der Orangebeleuchtung für unsensibilisierte Emulsionen fort; da sie das Auge nicht ermüdet, wird es allmählich immer heller im Raume und nach 5—10 Minuten kann man bei ihr alle Gegenstände deutlich sehen, auch die, welche nicht im Lichtkegel liegen und daher nur schwaches indirektes Licht bekommen. Es werden also für die orange gefärbte Beleuchtung die günstigen Verhältnisse, wie sie durch das Purkinjephänomen entstehen, durch die geringen Ermüdungserscheinungen unterstützt.

Die neue Beleuchtung zeichnet sich vor der alten dunkelroten schließlich noch dadurch aus, daß man beim Verlassen der mit orange beleuchteten Dunkelkammer durch das helle Tageslicht nicht so stark geblendet wird, als wenn man sich lange bei rotem Licht

aufgehalten hat — ein Umstand, der unter gewissen Arbeitsbedingungen auch ins Gewicht fallen dürfte.

Zusammenfassung.

1. In der vorliegenden Arbeit wurde festgestellt, daß die Sicherheit einer Dunkelkammerbeleuchtung nicht nur, wie früher angenommen wurde, von der Plattenempfindlichkeit abhängt, sondern auch von der spektralen Empfindlichkeit des Auges, d. h. von der psychologischen Helligkeit, mit der das Auge die Dunkelkammerbeleuchtung empfindet.

2. Es ließ sich zeigen, daß durch diese beide Eigenschaften für jede Plattensorte ein optimales Strahlengemisch gegeben ist, bei dem sich die betreffenden Platten mit einem Maximum an Sicherheit (für die Platten) und einem Maximum an Helligkeit (für das Auge) verarbeiten lassen. Die „Sicherheit" zweier Dunkelkammerbeleuchtungen wird an der Größe des Schleiers gemessen, den diese Beleuchtung unter gleichen Versuchsbedingungen auf der Platte hervorruft. Bis auf eine Ausnahme (vgl. 5.) wurde das genannte Optimum von den bisher gebräuchlichen Dunkelkammerbeleuchtungen nicht erreicht, konnte aber in der vorliegenden Arbeit in allen Fällen verwirklicht werden.

3. So ließ sich für unsensibilisierte Platten eine Beleuchtung herstellen, welche im Gelbgrün beginnt, ihr Maximum im Orange hat und von da ab nach Rot stark abfällt. Eine solche orange gefärbte Lampe ist (je nach der Beschaffenheit der Vergleichslampe) 2,5—25mal sicherer als eine ebenso helle rote Lampe, die bisher in den Dunkelkammern normalerweise verwendet zu werden pflegte. Wird anderseits die neue Beleuchtung ebenso schleiersicher eingerichtet wie die alte, so wirkt sie für das Auge 2,5—25mal heller als die alte.

4. Dasselbe Prinzip ließ sich auch auf orthochromatische Platten anwenden; in diesem Falle liegt das Optimum weiter nach langen Wellen zu.

5. Bei panchromatischen Emulsionen folgt aus dem Prinzip, daß die grüne Beleuchtung nicht in der „Grünlücke" der Sensibilisation liegt, sondern weiter nach langen Wellen zu. Eine solche optimale Grünbeleuchtung ist — ohne Erkennung der Ursachen für ihre spektrale Lage — schon früher empirisch gefunden worden. Ferner ergibt sich, daß es eine orange gefärbte Beleuchtung gibt, die unter Umständen sicherer ist als die grüne.

6. Die neue orange gefärbte Beleuchtung für unsensibilisierte Platten (vgl. 3.) ermüdet das Auge weit weniger als das bisher verwendete rote Licht. Die unter 5. angeführte orange Beleuchtung für panchromatische Platten hat infolge des Purkinjephänomens eine nicht so große Leuchtkraft wie die alte grüne. Dagegen kann man bei der orange gefärbten Beleuchtung die Uhr besser ablesen als bei der grünen.

Nach Abschluß dieser Arbeit erfuhren wir, daß Herr Prof. Luther, Dresden, ebenfalls das Problem das Dunkelkammerbeleuchtung eingehend bearbeitet hat, wobei er zu ähnlichen Resultaten gekommen ist wie wir. Da jedoch Herr Prof. Luther hierüber noch nichts veröffentlicht hat, konnten wir seine Ergebnisse zu keinem Vergleich heranziehen.

Berlin-Treptow, aus dem photochemischen Laboratorium der I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft (Agfa), April 1926.

Eingegangen am 21. Mai 1926.

Zur Kenntnis der Reifung photographischer Silberhaloidemulsionen.

Von

Waldemar Jenisch, Seelze.

In den letzten Jahren sind erneut mehrfach sehr bemerkenswerte Untersuchungen unternommen worden, die verwickelten Vorgänge beim Reifungsprozeß photographischer Silberhaloidemulsionen zu klären. Die Zahl der recht verstreut erschienenen Abhandlungen über diesen Gegenstand ist erheblich gewachsen und es würde zu weit führen, sie alle zu erwähnen. Es sei jedoch besonders an die zuletzt erschienenen Ausführungen von Lüppo-Cramer (1), Liesegang (2), H. Schmidt (3) und Sheppard (4) erinnert, die neben vielerlei Unterschiedlichem manches Gemeinsame bringen. So ist man heute ziemlich allgemein dazu übergegangen, für die Steigerung der Lichtempfindlichkeit zwei Vorgänge verantwortlich zu machen, die Schmidt in seiner Arbeit (3) als Vor- und Nachreife bezeichnet. In der Vorreife sieht er einen Prozeß der Zugänglichmachung für die Nachreife, bedingt durch Veränderung der Gitter-

kräfte im Bromsilber. Die Nachreife wird nach seiner Auffassung durch Abwandern von adsorbierten Bromionen und dadurch bedingten Gitterdeformationen, die man wohl als labile Zustände schaffend zu betrachten hat, bewirkt. Auffallendes Licht wirkt dann gleichgewichtsstörend und schafft als Endprodukt atomares Silber, an das der Entwickler angreift. Hierbei muß man jedoch mit Schmidt die Annahme machen, daß infolge des fast stets verwendeten Bromidüberschusses bei der Emulsionsbildung nur „Bromkörper" entstehen, was Liesegang (2) als nicht wahrscheinlich ansieht.

Auch Lüppo-Cramer gelangt in bezug auf die Zweiteilung zu ähnlichen Vorstellungen (1), kommt allerdings auf Grund seiner Versuche zu anderen Anschauungen in bezug auf den Reifungsvorgang selbst. (5) Als wesentlichster Unterschied wäre zu vermerken, daß die Ausscheidung der Silberkeime nicht auf Lichtreize zurückzuführen ist, sondern daß diese Ausscheidung bereits im zweiten Teil des Reifungsprozesses erfolgt, worauf noch weiter einzugehen ist.

Ferner erschien Mitte vorigen Jahres eine sehr beachtliche Arbeit von S. E. Sheppard. Diese Abhandlung befaßt sich im wesentlichen mit der Frage, wieweit die Empfindlichkeit einer Bromsilbergelatine von der Anwesenheit fremder Verbindungen abhängt. Auf Grund eingehender Untersuchungen kommt Sheppard zu dem Schluß, daß der die Empfindlichkeit steigernde Körper ein Teil der Gelatine selbst sein muß. Es gelang Sheppard photographisch „aktive" und „inaktive" Gelatinen" herzustellen, d. h. solche, die stark empfindlichkeitserhöhend wirken und andere, denen diese Eigenschaften abgehen. Sheppard hat dann auch den Aktivator in langwierigen Untersuchungen isoliert und gefunden, daß es sich hierbei um Allylsenföl handelt; es gelang ihm weiter zu zeigen, daß nicht die Allylgruppe für die aktivierenden Eigenschaften verantwortlich zu machen ist, sondern das Isothiocyanat-Radikal. Durch weitere Versuche wurde die Anzahl der aktivierend wirkenden organischen Verbindungen vergrößert und Sheppard gelangt zu der Erkenntnis, „daß alle Verbindungen, die Schwefel, Selen oder Tellur doppelt gebunden an Kohlenstoff enthalten, aktiv sind. Alle diese Körper geben komplexe Verbindungen mit Silberhaloiden und lösen diese, wenn man sie im Überschuß anwendet. Bei Zersetzung dieser komplexen Verbindungen scheidet sich, wie bekannt, Schwefelsilber aus".

Sheppard glaubt nun daraus einerseits den Schluß ziehen zu müssen, „daß die Sensibilisierungszentren aus Schwefelsilber oder dergleichen bestehen". Andererseits erkennt er, daß es mit der Gegenwart von Silbersulfid allein in der Emulsion nicht getan ist und daß dieses, für sich zugesetzt, nicht genügt, um als Aktivator zu dienen, auch nicht etwa Natriumsulfid oder andere anorganische Sulfide. Vielmehr neigt Sheppard zu der Ansicht, daß es wesentlich für den Erfolg ist, „daß das Schwefelsilber in Form eines Kernes im Bromsilberkern enthalten und nicht in Form einer gleichmäßigen Oberfläche" und meint, „man müsse sich die Wirkung der Schwefelsilberkerne so vorstellen, daß sie den photochemischen Zerfall gleichsam auf bestimmte Stellen hinlenken, so daß er in der Nähe des Schwefelsilberkernes zuerst eintritt".

Das wesentlichste wäre damit der im Bromsilber entstandene Kern, der Aktivator nur Mittel zum Zweck, den Kern zu erzeugen. Damit nähert sich aber Sheppard wiederum früher bereits ausgesprochenen Ansichten. Die Anwesenheit eines Kernes oder Keimes im Bromsilber haben schon andere namhafte Forscher zur Auslösung des photochemischen Effekts bzw. zur Steigerung der Empfindlichkeit als notwendig erachtet. Es sei hier an die zuerst von Eder aufgestellte Theorie der spurenweisen Reduktion hingewiesen, nach welcher in der gewöhnlich ammoniakalischen Gelatinelösung beim Reifungsprozeß durch Reduktion Silberkeime entstehen, die ihrerseits mit der Empfindlichkeitszunahme und dem Charakter der Emulsion in innigem Zusammenhang stehen. Es erhebt sich demnach folgende Frage: Ist das Charakteristikum für hochgereifte Emulsionen der entstandene Kern an sich oder sind an diesen Kern besondere Bedingungen zu knüpfen, beispielsweise derart, daß die Elemente Schwefel, Selen oder Tellur in ihm enthalten sein müssen, um empfindlichkeitsfördernd zu wirken. Nach den bekannten Versuchen von Lüppo-Cramer, die dieser in seinem Werkchen „Kolloidchemie und Photographie" auf Seite 18 im Abschnitt „Die Kolloidchemie des Bromsilbers" (6) kurz zusammenstellt, wäre der zweite Teil der Frage zu verneinen. Lüppo-Cramer hat sich eingehend mit der Reduktionstheorie Eders befaßt und ihre Richtigkeit indirekt dadurch bewiesen, daß er hochgereifte Bromsilbergelatineplatten mit Silberlösungsmitteln, wie z. B. Chromsäuremischungen, behandelte und nach gründlichem Auswässern fand, daß die Empfindlichkeit erheblich gelitten hatte. Lüppo-Cramer erklärt dies so, daß durch die Silberlösungsmittel die außerordentlich

kleinen Mengen freien Silbers (welches die Keime bildet) herausgelöst werden und dadurch der Platte die Hochempfindlichkeit, die durch die Anwesenheit der Silberkeime bedingt ist, genommen wird. Er erhärtet die Beweiskraft seiner Versuche weiter dadurch, daß er die gleiche Prozedur an ungereiften — also keimsilberfreien — Emulsionen vornimmt. Hier zeigt sich, daß eine Empfindlichkeitsabnahme nicht festgestellt werden kann und so folgert dann Lüppo-Cramer, „daß der letzte höchste Grad der Steigerung der Lichtempfindlichkeit hauptsächlich einer spurenweisen Reduktion zuzuschreiben ist" — also im Sinne Eders einer Keimbildung. Zahlreiche hier unternommene Versuche stützen die Eder-Lüppo-Cramersche Auffassung in hohem Maße und zeigen, daß der Meinung Sheppards insofern nicht stattgegeben werden kann, als dieser die Anwesenheit etwa der Elemente Schwefel, Selen oder Tellur im Kern als erforderlich ansieht. — Es sei hier noch bemerkt, daß der Verfasser den in der Kinotechnik enthaltenen Auszug der Sheppardschen Arbeit erst zu Gesicht bekam, als er seine hier näher zu beschreibenden Versuche im wesentlichen beendet hatte.

Die oben kurz wiedergegebenen Versuche Lüppo-Cramers fordern zu einer direkten Beweisführung für die Richtigkeit der Keimtheorie geradezu heraus und es ist in gewissem Sinne verwunderlich, daß Lüppo-Cramer es nicht selbst unternommen hat, auf umgekehrtem Wege dem Problem zur Lösung zu verhelfen. Denn läßt es sich zeigen, daß nach dem Entfernen der bei der Reifung entstandenen Silberkeime die Lichtempfindlichkeit von Bromsilberemulsionen sinkt, sollte es sich dann nicht auch umgekehrt beweisen lassen, daß durch Zufügen von Keimen Empfindlichkeitserhöhungen bewirkt werden?

Dies ist nun tatsächlich der Fall und es soll Aufgabe der im folgenden kurz zu schildernden Versuche sein, wie es leicht durch vorsichtigen, willkürlich dosierbaren Zusatz von Keimen gelingt, die Empfindlichkeit von Bromsilberemulsionen weitgehend zu beeinflussen.

Es sei vorweggenommen, daß als Keimzusätze wäßrige Lösungen kolloider Metalle von verschiedenstem Dispersitätsgrad verwendet wurden. Auch hier zeigte sich sofort zu Beginn der Versuche, daß, im Sinne Sheppards gesprochen, nicht die Anwesenheit irgendeines Stoffes in Form einer gleichmäßigen Oberfläche oder Verteilung genügend ist, sondern daß es auf Kernbildung ankommt. Es war nun nicht wahrscheinlich, daß ohne weiteres ein Zusatz von

Metallkeimen irgendwelcher Art zur gießfertigen Bromsilberemulsion von Nutzen sein würde, da anzunehmen war, daß die als Schutzkolloid wirkende Gelatine die für die Kernbildung erforderliche, nahe räumliche Vereinigung mit den nachträglich zugeführten Metallkeimen verhindern würde. Andererseits ist aus den Arbeiten von Ludwig Günther (7), Carrey Lea (8) und Lüppo-Cramer (9) bekannt, daß sich bei Vereinigung von beispielsweise einem Silbersol mit einem Bromsilberhydrosol unter gewissen Bedingungen Photobromide bilden, Körper, die je nach der Menge des zugesetzten kolloiden Silbers mehr oder weniger intensiv rotviolett gefärbt sind und sich mit einem photographischen Entwickler momentan auch ohne jede Vorbelichtung schwärzen. Mithin wäre einerseits durch Zusatz von Metallkeimen zur gießfertigen Emulsion gar keine Wirkung in bezug auf die Steigerung der Lichtempfindlichkeit zu erwarten, während andererseits beim Zusatz von Keimen zur Emulsion in statu nascendi eine vollkommene Schwärzung der selbst unbelichteten Platte durch den Entwickler erfolgen würde, wenn sich nicht durch besondere Maßnahmen in bezug auf die Menge der kolloiden Metalle und deren Dispersitätsgrad die Schleierbildung verhüten ließe.

Die ersten Versuche verliefen vollständig wie vermutet war. Setzt man zu einer gießfertigen Emulsion kleine Mengen beispielsweise einer kolloiden Goldlösung, so zeigt sich, daß diese ohne jede Wirkung auf die Emulsion bleibt, sofern man nicht gewisse Grenzen hinsichtlich der Mengenverhältnisse überschreitet, wodurch dann erhebliche Schleierbildung entsteht. Anders liegen jedoch die Dinge, wenn man in Spuren kolloides Gold der Emulsion in statu nascendi zufügt. Dabei wurde so verfahren, daß jedesmal zwei Emulsionen in Parallelversuchen ganz gleichzeitig und gleichartig hergestellt wurden, von denen die eine Zusätze von Spuren kolloider Metallösungen erhielt. Die kolloiden Metallösungen wurden in allen Fällen stets zur ammoniumbromidhaltigen Gelatinelösung gegeben, auf die dann Silbernitrat in bekannter Weise einwirkte. Es wurden in Parallelversuchen sowohl saure wie auch Ammoniakemulsionen hergestellt und diese nach dem üblichen Auswaschen der Reaktionsprodukte sowohl in ungereiftem wie auch in schwach gereiftem Zustande auf Platten vergossen und in bekannter Weise im Eder-Hechtschen Sensitometer unter Verwendung der Hefnerkerze auf Empfindlichkeitszunahme geprüft.

Besonderes Augenmerk wurde der Herstellung der kolloiden Metallösung geschenkt; vorzugsweise gelangte kolloides Gold in

wäßriger Lösung zur Anwendung, da zu dessen Herstellung sehr gut ausgearbeitete Vorschriften vorliegen und es sich sowohl relativ leicht und haltbar, wie auch von stark wechselndem Dispersitätsgrad gewinnen läßt. Die zu den ersten Versuchen dienende Goldlösung wurde durch Reduktion mit Hydrazinhydrat folgendermaßen gewonnen: Von einer wäßrigen Chlorgoldlösung 1 : 1000 wurde 1 ccm abpipettiert und diese mit 1 ccm $^1/_2$ $^0/_0$iger Gelatinelösung versetzt. Hierzu wurde $^1/_2$ ccm Hydrazinhydrat auf 1 : 400 verdünnt zugegeben und das Ganze in einem speziell für diesen Zweck geeichten Gefäß auf 5 ccm verdünnt. Von dieser Lösung, die dann im Kubikzentimeter etwa 0,1 mg metallisches Gold enthielt, wurden zu den Versuchen wechselnde Mengen genommen. Es sei noch bemerkt, daß die jeweilige Reduktionstemperatur bei 50° lag.

Es wurde nun zunächst eine sogen. saure Emulsion bei einer Reaktionstemperatur von 60° hergestellt und diese, ohne daß sie in irgendeiner Weise einer Nachreifung unterzogen wurde, sofort nach der Reaktion mit Silbernitrat in kaltes Wasser zum Erstarren gestellt, gewaschen und auf Platten gegossen. Die Emulsion war naturgemäß sehr unempfindlich und zeigte 24° E. H. Eine zu gleicher Zeit hergestellte Kontrollemulsion obiger Art wurde mit 1 ccm kolloider Goldlösung (wie oben beschrieben) versetzt und in ganz gleicher Weise verarbeitet. Die Empfindlichkeitszunahme bei Anwesenheit des Goldes war nicht bedeutend, aber deutlich nachweisbar. Die „Goldemulsion“ entwickelte sich nach der Exposition im Eder-Hechtschen Sensitometer ebenso klar wie die erste Emulsion. Die Platte zeigte 32° E. H., was einer Empfindlichkeitszunahme um das Doppelte entspricht. Um jede scheinbare Empfindlichkeitszunahme durch ungleichmäßige Belichtung oder Entwicklung auszuschließen, wurde je eine Platte der beiden beschriebenen Emulsionen durchschnitten und die so gewonnenen Hälften der verschiedenen Platten gleichzeitig im Sensitometer exponiert, gleichzeitig und gleich lange entwickelt und fixiert. Diese Kontrollmessungen bestätigen die oben angeführten Zahlen genau. Weitere in der beschriebenen Weise angestellte Versuche zeigten, daß der Goldzusatz, wie zu erwarten war, nicht beliebig gesteigert werden konnte. Erhöht man ihn z. B. von 1 auf 6 ccm, so steigt die Empfindlichkeit um das 7,6fache. So wurden zwei Vergleichsemulsionen nach der Reaktion bei 60° kurze Zeit in siedendes Wasser gebracht. Die goldfreie Emulsion zeigte 30° E. H., die goldhaltige dagegen 52° E. H., was der oben angegebenen Empfindlichkeitszunahme entspricht.

Allerdings wies die letzte Emulsion bereits einen merklichen Schleier auf.

Anfängliche Bedenken, es könnte doch möglicherweise die Empfindlichkeitserhöhung durch äußerst geringe Mengen noch freien Hydrazinhydrats bedingt sein, zerstreute die Tatsache, daß Ammoniakemulsionen genau das gleiche Verhalten zeigten, d. h. die Empfindlichkeit in demselben Maße stieg (10). Auch ließ sich dieser Einwand noch anders entkräften, wie später gezeigt wird.

Von Einfluß ist ferner die Dispersität des verwendeten kolloiden Metalles. Mit zunehmender Dispersität steigt die sensibilisierende Keimwirkung und es kann, ohne daß Schleier zu befürchten sind, der Keimzusatz erhöht werden. So ließ sich mit Vorteil eine Lösung kolloiden Goldes, die nach der Zsigmondyschen Vorschrift durch Reduktion mit ätherischer Phosphorlösung (11) hergestellt war, verwenden. Der Goldgehalt der nach der Phosphormethode hergestellten Goldlösung ist sehr gering und ist nur etwa halb so groß, wie der der vom Verfasser anfänglich benutzten; gleichfalls ist ihre Teilchengröße gegenüber der blaurot gefärbten mit Hydrazinhydrat dargestellten Goldlösung bedeutend kleiner. Auch hat die Phosphorgoldlösung den Vorteil, praktisch frei von Hydroxylionen zu sein, da die zu ihrer Herstellung dienende äußerst kleine Menge Kaliumkarbonats zur Neutralisation der Goldchlorwasserstoffsäure verbraucht wird.

Wurden nun in Parallelversuchen Emulsionen mit soviel hochdisperser Phosphorgoldlösung versetzt, daß die Menge des verbrauchten Goldes etwa gleich 0,06 mg auf 130 ccm Emulsion war, so zeigte sich zunächst keine Wirkung. Verdreifachte man die Menge des Zusatzes, so stieg die Empfindlichkeit der goldhaltigen gegenüber der goldfreien Emulsion von 56 auf 68° E. H. (Ammoniakemulsion schwach gereift), was einer Zunahme der Lichtempfindlichkeit um den dreifachen Betrag entspricht. Man konnte sogar bei weiteren Versuchen, ohne merklichen Schleier zu erzeugen, die Goldmenge noch weiter erhöhen, so daß auf 130 ccm Emulsion 0,36 mg Au kommen und steigerte dadurch die Lichtempfindlichkeit um das 4,4fache. Goldfreie Emulsion gleich 54° E. H., goldhaltige 70° E. H.

Ähnlich wie Gold verhalten sich andere Metalle in kolloider Lösung; es wurden noch die Wirkungen von Silber- und Platinsolen untersucht; sie zeigen gleichfalls Empfindlichkeitszunahmen in

den angegebenen Grenzen, erreichen jedoch die des hochdispersen Goldsoles nicht.

Legt man sich nun die Frage nach der Wirkungsweise der Metallsole vor, so ist zunächst auf frühere Arbeiten hinzuweisen; einmal sei an die schon im Jahre 1906 von Weisz (12) vorgenommenen Versuche erinnert, die unabhängig davon in ähnlicher Weise Thomae (13) im Zsigmondyschen Institut ausgeführt hat. Dieser brachte ein im Dunkeln hergestelltes dyalisiertes Bromsilbersol (nach Lottermoser (14)) und eine hochdisperse kolloide Goldlösung durch Bromkaliumlösung zum Ausflocken und zeigte, daß sich ein in derselben Weise ausgeflocktes goldfreies Bromsilber durch Entwicklerzusatz sehr viel später schwärzt als das goldhaltige.

Des weiteren hat auch bereits Lüppo-Cramer Chlor- und Bromsilber mit kolloidem Gold versetzt, „angefärbt" (15). Er tat dies gelegentlich seiner Versuche zur Stützung seiner Auffassung über die Photohaloide als Adsorptionsverbindungen und zeigt, daß nach gemeinsamem Ausflocken eines Bromsilber- und eines Goldsoles letzteres, soweit es vom Silberhaloid gebunden ist, nicht mehr durch verdünntes Königswasser gelöst wird. Diese graublauen Niederschläge zeigen das typische Verhalten der Photohaloide. Man kann zu diesen auch so gelangen, daß man, wie es in den oben geschilderten Versuchen geschah, das Goldsol einer wäßrigen Bromammonlösung zufügt und auf dieses Gemisch Silbernitrat einwirken läßt; das sich ausscheidende Bromsilber adsorbiert auch jetzt das Gold und die Verbindung zeigt die Reaktion der Photohaloide. Der Grad der Verdünnung ist dabei ohne Belang und es ergibt sich zwangläufig, daß bei den beschriebenen Emulsionen die Keimeinlagerung in das Bromsilberkorn (auch bei artfremden Metallen) mit dem Wesen des adsorbierten Silbers bei den Photohaloiden identisch ist.

Von jeher ist der zweite Teil des Reifungsprozesses derjenige gewesen, an den man die meisten spekulativen Betrachtungen knüpfte, da äußerlich wahrnehmbare Veränderungen am Bromsilber — wie beispielsweise die Kornvergrößerung im ersten Teil — fehlten. Es vermögen nun zwar die kurz wiedergegebenen unschwer reproduzierbaren Versuche die Vorgänge beim Reifen nicht restlos zu klären, aber sie haben die Richtigkeit der Keimtheorie neu zu bestätigen vermocht. Andererseits haben sie jedoch auch dargetan, daß es mit der Bildung bzw. dem Hinzufügen der Keime allein nicht getan ist. Sonst hätte die Empfindlichkeitszunahme von ungereiften oder schwach gereiften Emulsionen bedeutender sein müssen. Wenn nun

auch das Zurückbleiben der Empfindlichkeitszunahme hinter den anfänglichen Erwartungen teils darauf zurückgeführt werden muß, daß es nicht gelingt, das Gold oder andere Metalle in derart hoher Dispersität herzustellen, wie es für die räumlich günstigste Einlagerung notwendig wäre, so ist es doch andererseits als sicher anzusehen, daß jede Emulsion der Praxis erst ein Reifungsstadium zu durchlaufen hat, das Vergrößerung des Kornes und damit gleichzeitig innere Umlagerungen zeitigt. Über das Wesen dieses inneren Vorganges ist bis heute wenig bekannt.

Soviel steht jedoch fest, daß ein Teil der Empfindlichkeitszunahme auf Keime zurückzuführen ist, die sich im letzten Teil des Reifungsprozesses in unkontrollierbarer Weise bilden. Die Keimwirkung ist keineswegs an Silber gebunden und der Verfasser glaubt mit der Verallgemeinerung nicht zu weit zu gehen, wenn er die Ansicht vertritt, daß jeder Silber- oder artfremde Keim entsprechender Größenordnung die geschilderten Wirkungen auslöst, gerade so wie etwa beliebige, als Kondensationskerne dienende Staubteilchen aller Art die Verdichtung des Nebels zu Regen bewirken können.

Aus dem wissenschaftlichen Laboratorium der E. de Haen A.-G.

Literatur.

1) Zeitschr. f. wiss. Phot. **23.** 84 und 111. 1924.
2) Photograph. Industrie 1925, S. 111.
3) Zeitschr. f. wiss. Phot. **23.** 201. 1924.
4) Kinotechnik 1925, S. 515.
5) Siehe auch bereits Photogr. Mitteilungen **46.** 328. 1909.
6) Verlag Th. Steinkopff Dresden und Leipzig (1921).
7) Separatabdruck aus den Abhandlungen der Naturhistorischen Gesellschaft Nürnberg **15.** 26. 1904.
8) Kolloides Silber- und Photohaloid, Verlag Th. Steinkopff.
9) Kolloidchemie und Photograpbie S. 26.
10) Etwa noch aus dem Hydrazinhydrat vorhandene freie OH-Ionen, die bekannterweise empfindlichkeitserhöhend wirken, hätten gegenüber der großen Menge Ammoniak nicht ins Gewicht fallen können.
11) Kolloidforschung in Einzeldarstellungen Band 1, Zsigmondy-Thiessen: „das kolloide Gold", Leipzig akadem. Verlagsges. Kap. 6, S. 48.
12) Weisz, Zeitschr. f. phys. Chem. **54.** 305. 1906.
13) Kolloidchemie, R. Zsigmondy, 3. Auflage, S. 298.
14) Journ. f. prakt. Chem. **72.** 39. 1905 und **73.** 374. 1906.
15) Kolloidchemie und Photographie S. 36.

Bücherbesprechung.

(Ref.: K. Schaum.)

Walther A. Roth und **Karl Scheel,** Konstanten der Atomphysik. Herausgegeben unter besonderer Mitwirkung von E. Regener. 114 S. Leipzig 1923, J. Springer. M. 8.—.

Das Werk stellt einen Sonderdruck aus der 5. Auflage der Landolt-Börnsteinschen Physikalisch-chemischen Tabellen dar; es umfaßt alle die Konstanten, welche für die moderne Atomforschung von besonderer Wichtigkeit sind, z. B. die Atomgewichte der Reinelemente und der Isotopengemische; die radioaktiven Konstanten der einzelnen Familien; die Geschwindigkeiten, Weglängen und Dimensionen der Gasmolekeln; die bisher gefundenen zuverlässigsten Werte für die Avogadro-Loschmidtsche Zahl, für das elektrische Elementarquantum, für die spezifische Ladung des Elektrons, für das Plancksche Wirkungselement, für die Strahlungskonstanten u. a.; ferner ausführliche Tabellen über die Wellenlängen des gesamten Spektrums, vorwiegend in Serienanordnung; eingehende Zusammenstellungen der wichtigsten Daten über Kristallstruktur und vieles andere. Weite Kreise von Physikern und Chemikern, die nicht in der Lage sind, das umfangreiche Gesamtwerk sich anzuschaffen, werden dem Verlag und den Herausgebern aufrichtigen Dank dafür wissen, daß sie ihnen die Erwerbung wenigstens eines wichtigen Teils der wertvollen Tabellen ermöglichen.

H. Kayser, Tabelle der Hauptlinien der Linienspektra aller Elemente nach Wellenlängen geordnet. 198 S. Berlin 1926, J. Springer. M. 24.—.

Der Verf. hat sich der sehr mühseligen, außerordentlich dankenswerten Aufgabe unterzogen, die im 6. Band seines monumentalen Handbuchs der Spektroskopie enthaltenen Wellenlängen-Tabelle einer gründlichen Neubearbeitung und Erweiterung zu unterziehen. In den verflossenen 13 Jahren hat die spektroskopische Forschung durch die Bohrschen Vorstellungen und ihre Folgerungen bezüglich der Erregung und der Mannigfaltigkeit der Spektren ganz ungemeine Förderung in theoretischer Hinsicht erfahren. Aber auch die zunächst mehr formale Seite der Spektroskopie hat durch die Einführung der Internationalen Normalen, durch Erhöhung der Meßgenauigkeit, durch Erschließung neuer, wichtiger Spektralgebiete, durch die Schaffung quantitativer Methoden zur Ermittelung der Intensität von Spektrallinien u. a. ganz wesentliche Fortschritte gemacht, deren Rückwirkung auf die Theorie der Spektroskopie bereits glänzende Ergebnisse erzielt hat und noch wichtigste Erkenntnisse erwarten läßt. Alle diese Umstände und Errungenschaften sind von dem Altmeister der spektroskopischen Forschung mit größter Sorgsamkeit bei der Neubearbeitung seines Tabellenwerkes berücksichtigt und verwertet worden. Die Forscher der Gegenwart werden mit größter Dankbarkeit das wertvolle Buch entgegennehmen, die Forscher der Zukunft mit tiefer Ehrfurcht das breite und feste Fundament bewundern, das der Verf. durch seine und seiner Mitarbeiter sorgsame experimentelle Studien und durch seine scharfsinnige kritische Tätigkeit für den Auf- und Ausbau eines der allerwichtigsten Gebäude menschlicher Naturerkenntnis geschaffen hat.

H. Kayser, Tabelle der Schwingungszahlen der auf das Vakuum reduzierten Wellenlängen zwischen λ 2000 A und λ 10000 A. 106 S. Leipzig 1925, S. Hirzel. M. 13.—.

Bekanntlich treten die Gesetzmäßigkeiten in Emissions- und Absorptionsspektren nur dann oder wenigstens weit deutlicher hervor, wenn man an Stelle der Wellenlängen die Schwingungszahlen oder die „Wellenzahlen" (Zahl der Wellen pro Längeneinheit) einführt. Um den zahlreichen, mit spektroskopischen Arbeiten beschäftigten Forschern die Umrechnungen zu ersparen, hat der Verf. die reziproken Werte der aufs Vakuum reduzierten Wellenlängen, somit also die Wellenzahlen, des im Titel

genannten Spektralgebietes berechnet und in der vorliegenden Tabelle in übersichtlicher und für Interpolation leicht verwendbarer Form zusammengestellt. Das Werk wird allen Spektroskopikern so unentbehrlich werden, wie dem exakten Naturwissenschafter die Logarithmentafeln.

E. T. Whittaker, Einführung in die Theorie der optischen Instrumente. 2. Aufl. Übertragen von Alfred Hay. 104 S. Leipzig 1926, J. A. Barth. M. 6.—.

Von den grundlegenden Elementen der Optik ausgehend, führt der Verf. in die Lehre von den sogen. Fehlern optischer Systeme und von der Wirkungsweise optischer Instrumente ein. Die Darstellung wendet sich in erster Linie an Physiker, Chemiker und Astronomen, die nicht immer in der Lage sind, tiefgreifende und umfangreiche Werke, wie Czapski-Eppensteins Theorie der optischen Instrumente, durchzuarbeiten. Neben den bekannten, z. T. stärker spezialisierten Monographien von Gleichen, Harting, v. Rohr, Scheffer u. a. wird die vorliegende Schrift ihrer streng mathematischen Fassung wegen Forschern und Studierenden willkommen sein. Der Übersetzer hat das Buch durch wertvolle Hinweise auf wichtigere neuere Bücher und Abhandlungen ergänzt.

Carl Leiss, Die modernen optischen Instrumente des Kristallographen und Petrographen. 91 S. Jena 1925, Gustav Fischer. M. 3.60.

Auf 35jährige praktische Erfahrung gestützt, erläutert der Verf. in der vorliegenden, auch für Physiker und Chemiker sehr brauchbaren Schrift den Bau sowie die Prüfungs- und Justiermethoden der besonders für kristallographische und petrographische Untersuchungen wichtigen Instrumente. Den Lesern unserer Zeitschrift werden in erster Linie die Abschnitte über Mikroskope und über Monochromatore von Wert sein.

J. Formánek und **J. Knop,** Untersuchung und Nachweis organischer Farbstoffe auf spektroskopischem Wege, II. Teil, 3. Lieferung. 2. Aufl. 574 S. mit 12 Tafeln. Berlin 1926, J. Springer.

Wenn auch das Bestreben der Photochemiker mit Recht darauf gerichtet ist, die Spektroskopie der Farbstoffe quantitativ zu durchdringen, also ihre Untersuchung durch Ermittelung der spektralen Extinktionskurven, ihren Nachweis durch Festlegung ihrer typischen Farbkurven zu bewirken, so kann doch vorläufig noch keineswegs auf die mehr qualitativen Verfahren verzichtet werden; denn die quantitativen Meßmethoden erfordern, besonders wenn sie auf das ultraviolette Gebiet ausgedehnt werden sollen, recht kostspielige Vorrichtungen, oder sie stellen wenigstens ziemlich starke Ansprüche an das experimentelle Geschick und die Geduld des Beobachters; schnelle Orientierungen über das spektrale Verhalten von Farbstoffen, über ihre Eignung zu Filterzwecken u. a. sowie rasche Identifizierung eines vorliegenden Farbstoffes werden daher nach wie vor am besten auf Grund des von Formánek durchgearbeiteten zweckmäßigen Verfahrens ausgeführt. Die neue, vollständig umgearbeitete und vermehrte Auflage des ausgezeichneten Werkes bringt neben den die spektralen Eigenschaften der gelben Farbstoffe charakterisierenden Tabellen und Tafeln eingehende Beschreibungen zahlreicher spektroskopischer Apparate, Hilfsmittel und Verfahren.

R. Hugershoff und **Otto Israel,** Kartographische Aufnahmen und geographische Ortsbestimmungen auf Reisen. I. Die topographischen Aufnahmen. (Sammlung Göschen, Bd. 607.) 2. Aufl. 152 S. 1925.

Die Verf. beschreiben die Instrumente und Methoden für Winkel-, Strecken- und Höhenmessungen; die Verfahren zur Aufnahme des Reisewegs; die Triangulation;

die Geländeaufnahme (hierbei das photogrammatische Verfahren); die Zeitbestimmung; die Auswertung der Beobachtungen. Ein II. Teil soll die geographischen Ortsbestimmungen behandeln.

Robert Lang, Experimentalphysik IV. Lehre vom Licht. (Sammlung Göschen Bd. 614.) 110 S. 1925.

Eine für Studierende, besonders zum Wiederholen geeignete kurze Zusammenstellung der geometrisch- und physikalisch-optischen Grundlehren. Die neueren Forschungsergebnisse sind, wenigstens durch kurze Hinweise, berücksichtigt.

H. Remy, Chemisches Wörterbuch. (Teubners Fachwörterbücher Nr. 10/11.) 416 S. 1924.

Der Verf. hat sich mit bestem Erfolg bemüht, über die chemischen Grundbegriffe, über Natur und Bedeutung der einigermaßen wichtigen Stoffe, über die gebräuchlichsten Apparate, Arbeitsverfahren und Untersuchungsmethoden usw. durch möglichst kurze, dabei leicht verständliche Artikel Auskunft zu geben. Die Kenntnis der chemischen Formelsprache und der Nomenklatur mußte dabei naturgemäß vorausgesetzt werden.

Contributions from the Princeton University Observatory Photometric Researches; No. 6 by Raymond Smith Dugan; No. 7 by Richard John Mc Diarmid. Princeton 1914.

Photometrische Studien an 10 veränderlichen Sternen.

Josef Maria Eder, Ausführliches Handbuch der Photographie Bd. IV, Teil 2. 4. Aufl. 600 S. Halle 1926, W. Knapp. M. 29.50.

Die gänzlich umgearbeitete Auflage behandelt das Pigmentverfahren, den Öl-, Bromöl- und Gummidruck, die Lichtpaus-, die Einstaubverfahren mit Chromaten, die Pinatypie, das Kodachromverfahren, die Hydrotypie, die Kopierverfahren mit farbenbildenden Stoffen u. a. Es würde zu weit führen, wollte man auch nur die wichtigsten Abschnitte der reichhaltigen und mit größter Sorgsamkeit bearbeiteten Zusammenstellung anführen, die für den Praktiker ein unentbehrlicher Wegweiser, für den Photochemiker eine Fundgrube interessanter Probleme darstellt.

Friedrich Wentzel, Die photographisch-chemische Industrie. (Steinkopffs Technische Fortschrittsberichte. Herausgegeben von B. Rassow; Bd. X.) 363 S. 1926. M. 20.—.

Verlag und Herausgeber haben sich die dankenswerte Aufgabe gestellt, tüchtige Fachmänner zur Bearbeitung von Fortschrittsberichten über chemisch-technische Gebiete zu gewinnen, welche vor allem diejenigen Fachgenossen über die neueren Errungenschaften orientieren sollen, denen die einschlägige Literatur nur schwer zugänglich ist. Der Verf. des vorliegenden Bandes hat, gestützt auf eigene reiche Erfahrung, die seit 1913 erzielten Fortschritte auf dem Gebiet der Fabrikation und Prüfung der photographischen Platten, Filme und Papiere, sowie der Verarbeitung der lichtempfindlichen Materialien systematisch und kritisch zusammengestellt. Es wäre sehr zu begrüßen, wenn der Verf. das erste Kapitel seines schönen Buches durch einen Atlas der Platteneigenschaften ergänzen wollte, in welchem für möglichst zahlreiche Plattensorten die nach einheitlichen Methoden ermittelten photometrischen und spektralen Eigenschaften, etwa in Form von Schwärzungs- und spektralen Empfindlichkeitskurven, zusammengestellt wären.

Heinrich Kühn, Zur photographischen Technik. (Enzykl. d. Phot. Heft 109.) 147 S. Halle 1926, W. Knapp. M. 6.30.

Der Verf. bringt unter Berücksichtigung der neueren Fortschritte interessante Ausführungen über photographische Technik, über weichzeichnende Objektive, über

Tonwiedergabe und über das Schlichtersche Photometer. Der Ref. befürchtet, daß der wünschenswerten Verbreitung des Buches sein hoher Preis im Wege stehen wird, der angesichts des Umstandes, daß es sich offenbar vorwiegend um Wiedergaben aus der „Photogr. Rundschau“ handelt, vielleicht niedriger hätte gehalten werden können.

J. Rheden, Die Hilfsmittel zur Bestimmung der Belichtungsdauer. (Enzykl. d. Phot. Heft 107.) 104 S. Halle 1926, W. Knapp. M. 4.50.

Seit fast einem Vierteljahrhundert hat der Verf. sich mit den Methoden und Hilfsmitteln zur Ermittelung der richtigen Belichtungszeit beschäftigt; seine reiche Erfahrung findet in den Darlegungen über die optischen, die chemischen und die optisch-chemischen Belichtungsmesser, über Beliehtungstabellen u. a. einen für alle Photographierenden höchst wertvollen Ausdruek.

Eduard Kuchinka, Die Photoplastik. (Enzyl. d. Phot. Heft 108.) 73 S. Halle 1926, W. Knapp. M. 3.80.

Zusammenstellung der auf „dreidimensionalem Gebiet“, d. h. zur Erzielung von Plastiken, Reliefs oder plastischen Effekten auf photographischem Wege erreichten Fortschritte.

Erich Stenger, Daguerres Diorama in Berlin. 76 S. Berlin 1925, Union. M. 2.80.

Das Diorama, gewissermaßen ein Vorläufer des Lichtspielhauses, war eine Erfindung Daguerres, dem die Einkünfte aus dem Diorama die Mittel für seine Lichtbildversuche lieferten.

Paul Hanneke und **Aug. Arnold,** Photographischer Notizkalender für das Jahr 1926. 200 S. Halle 1926, W. Knapp. M. 3.20.

Der von Miethe und Stolze begründete Kalender hat sich zu einem recht stattlichen Taschenbuch entwickelt, das außer bestbewährten älteren Vorschriften auch die wichtigsten neuen Verfahren und Arbeitsweisen berücksichtigt.

The British Journal Photographic Almanach 1926. (Diamond Jubilee.)

Japan Photographic Annual 1925—1926.

Für die Redaktion verantwortlich: Prof. K. Schaum in Gießen.

ZEITSCHRIFT

für

wissenschaftliche Photographie
Photophysik und Photochemie

Unter Mitwirkung befreundeter Fachgenossen

insbesondere von

H. Kayser
o. em. Professor an der Universität Bonn

herausgegeben von

K. Schaum
o. ö. Professor an der Universität Gießen

EX UMBRA IN SOLEM

1926

Verlag von Johann Ambrosius Barth in Leipzig
Salomonstraße 18b

Bestellungen auf die Zeitschrift werden von allen Buchhandlungen und von der Verlagsbuchhandlung entgegengenommen. Der Abonnementspreis beträgt pro Band im In- und Ausland Rm. 24.—, bei direkter Zusendung einschließlich Porto im Inland Rm. 24.80, im Ausland Rm. 25.20.

Inhaltsverzeichnis.

Originalarbeiten.

Anfragen und Manuskriptsendungen sind zu richten an

Professor Dr. K. Schaum, Gießen, Wilhelmstr. 14.

Die Redaktion bittet die Verfasser einschlägiger Werke und Monographien sowie deren Verleger um Zusendung von Rezensionsexemplaren, damit eine schnelle und vollständige Berichterstattung möglich ist.

Für die Aufnahme von Dissertationen gelten besondere Bedingungen, welche vom Verlag bekanntgegeben werden.

Zeitschrift für wissenschaftliche Photographie, Photophysik und Photochemie

XXIV. Band. 1926. Heft 8.

Studien über die Sensibilisation photographischer Platten.

Von

Werner Leszynski.

Mit 1 Figur.

Einleitung.

H. W. Vogel fand im Jahre 1873 (1), daß photographische Trockenplatten eine Steigerung ihrer Empfindlichkeit für grünes und rotes Licht erfahren, wenn sie gewisse Farbstoffe enthalten; diese Substanzen wurden optische (2) Sensibilisatoren genannt. Seitdem sind von anderen Forschern (3), insbesondere von Eder und König weitere Substanzen aufgefunden worden, die jene Eigenschaften besitzen. Umfangreiches Material über die Chemie dieser Sensibilisatoren und ihrer Silbersalze verdanken wir Kieser. (4)

Während zahlreiche ältere Versuche etwas über das Wesen der Sensibilisation zu erfahren, heute nur noch von historischem Interesse sein dürften, sind die Feststellungen von Eder von wesentlicher Bedeutung. Eder fand im Jahre 1884 (5)

1. Vorbedingung für die sensibilisierende Wirkung ist, daß das AgBr-Korn selbst und nicht nur die Gelatine angefärbt wird.

2. Das Absorptionsspektrum des Farbstoffs steht mit dem Spektralgebiet in Zusammenhang, für das die Empfindlichkeitssteigerung gilt; die beiden Spektren decken sich nicht völlig, die langwellige Grenze der Sensibilisationsbanden ist etwas ins Gebiet der längeren Wellen verschoben.

Als nächstliegende und mit dem Standpunkt unserer gegenwärtigen Anschauungen über die Lichtvorgänge verträglichen Annahmen über den Mechanismus des Sensibilisationsprozesses wurden bisher die folgenden erörtert:

1. Der eigentlich lichtempfindliche Komplex ist eine Farbstoff-Silberverbindung, die von der Strahlung zersetzt wird. (4)

2. Der Farbstoff absorbiert die Lichtenergie und sendet ein Elektron aus, das auf AgBr einwirkt. (6)

3. Der an das AgBr adsorbierte Farbstoff absorbiert die Lichtenergie und gibt sie an das AgBr weiter, d. h. es handelt sich nach der bei Gasreaktionen üblichen Bezeichnungsweise um eine Sensibilisation durch Stöße zweiter Art. (7)

Für keine der genannten Hypothesen ist bisher ein experimenteller Beweis gelungen. (8)

Durch die Arbeiten von Eggert und Noddack (9), insbesondere durch die Möglichkeit, die Masse des primär ausgeschiedenen Silbers zu bestimmen, öffnen sich neue Wege quantitativer Messung. Es erschien von Interesse, mit diesen Hilfsmitteln die Erscheinung der optischen Sensibilisation photographischer Trockenplatten durch organische Farbstoffe unter energetischen und molekulartheoretischen Gesichtspunkten erneut zu untersuchen. Dies ist das Ziel der vorliegenden Arbeit.

Experimenteller Teil.

Problemstellung.

1. Es sollte die photographische Empfindlichkeit sensibilisierter und unsensibilisierter Platten für blaues und grünes Licht in absolutem Maß gemessen werden.

2. Es sollte an Platten, die für Grün sensibilisiert waren, die Masse des primär durch grünes Licht ausgeschiedenen Silbers bestimmt werden. Unter Benutzung der von Eggert und Noddack erhaltenen Werte für die Menge des primär ausgeschiedenen Silbers bei Blaubelichtung unsensibilisierter Platten sollten für Blau und Grün die Werte der photographischen Empfindlichkeitsbestimmung mit den Werten der Silberbestimmung in Beziehung gesetzt werden.

3. Es sollte untersucht werden, in welchem Verhältnis die Menge des Sensibilisators zur Menge des ausgeschiedenen Ag steht.

1. Messung der photographischen Empfindlichkeit in absolutem Maß.

Unter photographischer Empfindlichkeit wird die Abhängigkeit der durch Entwicklung erreichbaren Schwärzung von der aufgewandten Lichtenergie verstanden werden. (10)

Plattenmaterial. Für diese Versuche wurden Platten einer reinen AgBr-Emulsion (ohne Cl- oder J-Zusatz gegossen, sowie Platten derselben Emulsion, die mit Erythrosin für grünes Licht bzw. mit Pinachromviolett für rotes Licht sensibilisiert waren.

Lichtquellen. Für die Belichtungen mit rotem und grünem Licht wurde eine gasgefüllte Metallfadenlampe (2000 K) verwandt. Das Ultrarot wurde durch Eisenammoniumsulfatlösung absorbiert, und das Licht durch Farbstoff-Gelatine-Filter einfarbig gemacht. Man erhält durch die verwandten Filter etwa 50 mμ breite Bänder. Der Schwerpunkt des durchgelassenen Lichtbandes wurde spektrographisch festgestellt. Er liegt für das Grünfilter bei 550, für das Rotfilter bei 615 mμ.

Da die unsensibilisierten Platten, wie sich weiter unten ergibt, für blaues Licht etwa 10^3 mal empfindlicher sind als für grünes Licht, mußte gezeigt werden, daß das grüne Licht kein blaues enthält. Dies geschah auf folgende Weise: Hinter das Grünfilter wurde ein Blaufilter eingeschaltet, es blieb also nur das durch das Grünfilter hindurchgelassene blaue Licht übrig. Dabei zeigte es sich, daß das durchgelassene Licht mehr als 99 % seiner photographischen Wirksamkeit auf unsensibilisierte Platten verloren hatte. Aus der angegebenen relativen Empfindlichkeit der unsensibilisierten Platten für blaues und für grünes Licht ergibt sich, daß das blaue Licht, das durch das Grünfilter hindurchgelassen wird, bestimmt weniger als 10^{-5} des grünen beträgt. Das rote Licht wurde in derselben Weise auf Abwesenheit von grünem und blauem Licht geprüft.

Als Lichtquelle für blaues Licht diente eine Hg-Lampe (λ = 436 mμ). Als Lichtfilter dienten hier eine Eisenammoniumsulfatlösung und eine ammoniakalische Kupfersulfatlösung.

Belichtung. Als Belichtungsapparat diente ein langgestreckter Kasten (20 cm $\times$ 20 cm $\times$ 40 cm), dessen Vorderseite aus einer Mattscheibe bestand. In den Kasten, an dessen entgegengesetzter Seite sich die Kassette mit der zu belichtenden Platte befand, konnte nur durch die Mattscheibe Licht gelangen. Die Kassette konnte entfernt werden und an ihrer Stelle die Thermosäule zur Messung der Energie aufgestellt werden.

Die Mattscheibe, deren Größe 64 qcm betrug, wurde für die Belichtungen durch Bekleben mit Blenden verkleinert. Diese Blenden bestanden aus siebartig durchlochtem schwarzen Papier. Die Öffnungen waren durch je 4 Rasierklingen scharf begrenzt und wurden im Okularmikrometer ausgemessen. Sie waren von der Größen-Ordnung 0,5 qmm. Dadurch, daß die Öffnungen zur experimentellen Mittelbildung gleichmäßig auf die Oberfläche der Mattscheibe verteilt waren, war es leicht durchführbar, aus den Energiemessungen, die bei unbeklebter Mattscheibe ausgeführt waren, die Energie bei

den Belichtungen (bei aufgeklebter Blende) zu berechnen. Für die Aufnahmen wurden 9 × 12-Platten der oben gekennzeichneten Emulsionen benutzt. Durch stufenweises Öffnen der Kassette wurden auf jeder Platte 10 Belichtungen mit verschiedener Expositionszeit gemacht. Die Belichtungszeit wurde im allgemeinen nicht unter 2 und nicht über 120 Sekunden gewählt.

Energiemessung. Zur Energiemessung wurde eine Rubenssche Thermosäule und ein Diesselhorst-Galvanometer benutzt. Die Eichung mit einer Hefner-Kerze geschah nach der Methode von Gerlach. Es wurde stets an der Stelle der Belichtung die Energie vor und nach dem Versuch gemessen. Die Energien betrugen für die Belichtungen mit blauem, grünem und rotem Licht im Mittel bzw. 1,0, 4,5 und 2,5 HK.

Entwicklung und Dichtemessung. Die Platten wurden 10 Minuten in Rodinal (Verdünnung 1 : 20) bei 18 Grad entwickelt. Die Dichtemessung geschah im König-Martensschen Polarisationsapparat.

Genauigkeit. Die Schwankungen der Messungen betrugen $\pm 15\,^0/_0$. Da die Genauigkeit der Energiebestimmung zu $\pm 5\,^0/_0$, die der Dichtebemessung zu $\pm 3\,^0/_0$ anzusetzen ist, dürfte der hohe Wert der Schwankungen auf Unregelmäßigkeiten der Platten zurückzuführen sein. (Die benutzten Platten waren nicht auf Spiegelglas gegossen.)

Ergebnisse. Die Ergebnisse werden durch Tabelle 1 und 2 wiedergegeben. (11)

Hierin ist die Dichte in der üblichen Weise als $D = \log(J_0 : J)$ angegeben, die Energie durch die Zahl der pro Quadratzentimeter aufgesandten Quanten.

Tabelle 1 enthält die Zahl der pro Quadratzentimeter aufgesandten Quanten bei Erreichung der photographischen Schwelle, bei Erreichung der Dichte 0,5 und bei Erreichung der Dichte 1.

Tabelle 1.

Spektralbereich der Belichtung	Zahl der pro Quadratzentimeter aufzusendenden Quanten bei Erreichung der photographischen Schwelle, der Dichte 0,5 und der Dichte 1								
	Unsensibilisierte Emulsion			Mit Erythrosin sensibilisierte Emulsion			Mit Pinachromviolett sensibilisierte Emulsion		
·	Schwelle	$d = 0,5$	$d = 1$	Schwelle	$d = 0,5$	$d = 1$	Schwelle	$d = 0,5$	$d = 1$
$\lambda = 436\ m\mu$	$8 \cdot 10^{9}$	$6 \cdot 10^{10}$	$2 \cdot 10^{11}$	$8 \cdot 10^{9}$	$6 \cdot 10^{10}$	$2,4 \cdot 10^{11}$	$8 \cdot 10^{9}$	$6 \cdot 10^{10}$	$2,4 \cdot 10^{11}$
$\lambda = 550\ m\mu$	$1 \cdot 10^{18}$	$2,5 \cdot 10^{18}$	$6 \cdot 10^{18}$	$1,5 \cdot 10^{11}$	$1,1 \cdot 10^{12}$	$3 \cdot 10^{12}$	—	—	—
$\lambda = 615\ m\mu$	$1,5 \cdot 10^{15}$	$6 \cdot 10^{15}$	$3 \cdot 10^{16}$	—	—	—	$4 \cdot 10^{12}$	$3,5 \cdot 10^{13}$	$8 \cdot 10^{13}$

Tabelle 2 zeigt die nach den Schwellenwerten der Tabelle 1 berechnete relative Farbenempfindlichkeit der einzelnen Emulsionen, wobei die Blauempfindlichkeit der unsensibilisierten Emulsion = 1 gesetzt wurde. Es ergibt sich eine etwa 60fache Steigerung der Grünempfindlichkeit durch Erythrosin und eine etwa 400fache Steigerung der Rotempfindlichkeit durch Pinachromviolett.

Tabelle 2.

Spektralbereich der Belichtung	Relative Empfindlichkeit (berechnet auf eingestrahlte Quanten)		
	Unsensibilisierte Emulsion	Mit Erythrosin sensibilisierte Emulsion	Mit Pinachromviolett sensibilisierte Emulsion
$\lambda = 436\ m\mu$	1	1	1
$\lambda = 550\ m\mu$	$8 \cdot 10^{-4}$	$5{,}3 \cdot 10^{-2}$	—
$\lambda = 615\ m\mu$	$5{,}3 \cdot 10^{-6}$	—	$2 \cdot 10^{-3}$

2. Die Masse des primär ausgeschiedenen Silbers.

Die Abhängigkeit der Masse des primär ausgeschiedenen Silbers von der Zahl der aufgesandten Quanten wurde für die Grünbelichtung der mit Erythrosin sensibilisierten Platten bestimmt.

Belichtung und Energiemessung geschah wie oben.

Fig. 1.

Die Silbermenge wurde nach der Methode von Eggert und Noddack (9) bestimmt. Die Ergebnisse werden durch Tabelle 3 und Fig. 1. wiedergegeben.

Tabelle 3.

I Zahl der pro Quadratzentimeter aufgesandten Quanten	II Masse des pro Quadratzentimeter titrierten Ag	III Zahl der pro Quadratzentimeter ausgeschiedenen Ag-Atome	IV Reziproke Quantenausbeute, $1/\varphi$, d. h. Zahl der aufgesandten Quanten pro ausgeschiedenes Ag-Atom
$36 \cdot 10^{16}$	$5 \cdot 10^{-7}$	$275 \cdot 10^{18}$	130
48	5	275	170
54	8	440	120
72	5	275	270
90	10	550	160
96	10	550	170
108	13	715	150
114	15	825	140
114	10	550	210
138	23	1265	110
150	21	1155	130
162	15	825	200
174	18	990	180
180	18	975	185
180	23	1265	140
186	22	1210	150
210	24	1320	160
216	25	1395	155
234	25	1375	170
234	20	1100	210
276	26	1430	195
288	25	1375	210
360	29	1595	225
384	31	1705	225
384	31	1710	225
474	28	1540	310
492	27	1485	330
492	30	1650	300

Spalte I gibt die Anzahl z der pro Quadratzentimeter aufgesandten Quanten. Die Berechnung aus der Zahl der energetischen HK an der Belichtungsstelle geschieht nach der Formel

$$z = \frac{22{,}6 \cdot 10^{-6} \cdot 4{,}189 \cdot 10^{7} \cdot f \cdot t}{h\nu} .$$

z = Zahl der aufgesandten Quanten,
f = Zahl der energetischen HK,
t = Belichtungsdauer in Sekunden.

Spalte II gibt die titrierte Ag-Menge in Gramm/Quadratzentimeter. Hieraus ergibt sich die Zahl der Silberatome (Spalte III) $= \frac{g}{108} 6 \cdot 10^{23}$.

Spalte IV gibt die Zahl der aufgesandten Quanten pro ausgeschiedenes Ag-Atom, das ist die reziproke Quantenausbeute.

Bei den Versuchen mit kurzer Belichtungszeit beträgt diese Zahl im Mittel etwa 150.

3. Masse des Farbstoffs in sensibilisierten Platten.

Zur Bestimmung der Masse des Farbstoffs in sensibilisierten Platten wurde eine kolorimetrische Methode ausgearbeitet, deren Genauigkeit an Platten, die bekannte Farbstoffmengen enthielten, kontrolliert werden konnte. Man läßt die Platten zuerst in 20%iger $Na_2S_2O_3$-Lösung aufquellen, dann wird die Schicht abgekratzt und zusammen mit der benutzten Lösung auf 33—35° erwärmt; nachdem sich die Gelatine gelöst hat, wird mit Lösungen von bekanntem Farbstoffgehalt kolorimetriert. Bei unbelichteten, mit Erythrosin sensibilisierten Platten läßt sich so die Erythrosinmenge mit einer Fehlergrenze von $\pm$ 10% bestimmen.

Bei intensiv belichteten Platten ist der Farbton der erhaltenen Lösung etwas ins Gelbe verschoben. Es kann noch nicht mit Bestimmtheit gesagt werden, ob diese Verschiebung auf kolloides Ag oder auf die Anwesenheit einer Verbindung zurückzuführen ist, die durch Einwirkung von Brom auf Erythrosin entsteht. (Eine Erythrosinlösung wird durch Zusatz von Bromwasser gelb.) Es scheint, als ob die Erythrosinmenge bei unbelichteten und belichteten Platten die gleiche ist, und nur im letztgenannten Fall durch Zusatz einer schwachgefärbten Substanz der Farbton geändert ist. Die exakte Klärung dieser Frage wurde zunächst zurückgestellt; es hätte nämlich auch eine einwandfrei nachgewiesene Gleichheit der Erythrosinmengen in den aus belichteten und aus unbelichteten Platten erhaltenen Lösungen keine Schlüsse erlaubt, da es möglich ist, daß der Farbstoff durch Belichtung in eine Form übergeführt wird, aus der er durch die oben geschilderte Behandlung wieder zurückerhalten wird. Für die Deutung der Versuche wird daher lediglich von der Gesamtmenge des Erythrosins in der benutzten Emulsion Gebrauch gemacht werden. Die untersuchten Platten enthielten $1{,}1 \cdot 10^{-6}$ g Erythrosin cm^{-2}.

Deutung der Versuche.

Es soll gezeigt werden, welche Schlüsse aus den drei experimentellen Teilen

1. Messung der photographischen Empfindlichkeit;
2. Messung der Menge des primär ausgeschiedenen Ag;
3. Messung der Erythrosinmenge

auf das Wesen der Sensibilisation zu ziehen sind.

1. Silbermenge und Erythrosinmenge.

Wie Tabelle 3 zeigt, steigt die Ag-Menge bis zu $3 \cdot 10^{-6}$ gcm^{-2} an, das sind $1{,}6 \cdot 10^{16}$ Ag-Atome.

Die Menge des Erythrosins betrug $1{,}1 \cdot 10^{-6}$ gcm^{-2}.

Erythrosin hat das Molekulargewicht 882 ($C_{20}H_8O_5N_2J_4$), also entspricht $1{,}1 \cdot 10^{-6}$ g etwa $7{,}5 \cdot 10^{14}$ Molekeln.

Die Zahl der durch Licht entstandenen und durch Titration bestimmten Ag-Atome ist also 20 mal so groß als die Zahl der insgesamt vorhandenen Erythrosinmolekeln.

Da die Farbstoffmolekeln nicht quantitativ an den AgBr-Körnern absorbiert sein werden, und da die in der Gelatine sitzenden Molekeln unwirksam sind, wird das Verhältnis der Zahl der Ag-Atome zur Zahl der wirksamen Farbstoffmolekeln sicher größer sein.

Es soll nun untersucht werden, was dieser Befund über die Wahrscheinlichkeit der in der Einleitung aufgezählten drei Hypothesen aussagt:

1. Bildung und Photolyse eines Farbstoff-Silbersalzes. Hier wäre anzunehmen, daß nach der Photolyse der Farbstoff wieder zurückgebildet wird und dann mit einem weiteren AgBr von neuem dieselbe Farbstoff-Silberverbindung eingeht. Dieser Prozeß müßte sich mindestens 20 mal, wahrscheinlich weit öfter wiederholen, ehe mit der Farbstoffmolekel etwas anderes geschieht. Es kann wohl gesagt werden, daß diese Vorstellung nicht allzu befriedigend ist.

2. Die lichtelektrische Hypothese. Auch die Annahme, daß die Sensibilisation in dem Aussenden eines Elektrons durch den Sensibilisator besteht, wird durch unseren Befund schwer vorstellbar. Man müßte annehmen, daß eine Erythrosinmolekel nach jedem einzelnen Elementarvorgang wieder ein Elektron aufnimmt. Auch dieses ist nicht undenkbar, jedoch wohl wenig wahrscheinlich.

3. Sensibilisation durch Stöße zweiter Art. Die Anschauung, daß der Farbstoff das absorbierte Lichtquant an die AgBr-Molekel weitergibt, an die er absorbiert ist, läßt sich jetzt nur unter der Annahme aufrecht erhalten, daß der Farbstoff nach Spaltung eines AgBr von einem weiteren AgBr adsorbiert wird. Diese Annahme erscheint nun durch die von Volmer (11) und seinen Mitarbeitern festgestellte Beweglichkeit der Molekeln in Adsorptionsschichten berechtigt. Es erscheint also möglich, die Hypothese der Sensibilisation durch Stöße zweiter Art ohne weitere Zusatzhypothese aufrecht zu erhalten (vgl. S. 273).

An dieser Stelle erscheint es notwendig eine weitere Hypothese zu diskutieren, nämlich die Anschauung, daß der Farbstoff nur zur Bildung des ersten Ag-Atoms notwendig ist, und daß dann der entstandene Ag-Keim weiter sensibilisierend wirkt, im Sinne der Keimkörper von Fajans und Frankenburger (13). Es ist nicht möglich, diese Vorstellung experimentell zu stützen: Eine mit blauem Licht vorbelichtete AgBr-Platte zeigt keine derartige Steigerung der Grünempfindlichkeit, weder für die entwickelbare noch für die direkte Schwärzung. Auch wird eine für grünes Licht sensibilisierte Platte durch Grünbelichtung nicht rotempfindlich, und eine für rotes Licht sensibilisierte Platte durch Rotbelichtung nicht grünempfindlich. Es ist wohl nicht anzunehmen, daß durch Belichtung mit einer bestimmten Farbe erhaltene Keime nur für diese Farbe sensibilisierend wirken können.

Zusammenfassend kann an dieser Stelle wohl gesagt werden, daß zunächst die Annahme einer Sensibilisation durch Stöße zweiter Art als die wahrscheinlichste erscheint.

2. Photographische Empfindlichkeit und Silbermenge.

Aus Tabelle 3 ergibt sich, daß im Gebiet kürzerer Belichtungszeiten auf etwa 150 aufgesandte Quanten ein Ag-Atom frei wird.

Tabelle 1 zeigt, daß zur Entwicklung der Dichte 1 bei Grünbelichtung $3 \cdot 10^{12}$ Quanten auf die untersuchte Platte aufgesandt werden müssen.

Nimmt man nun an, daß auch im photographischen Gebiet (darunter soll das Gebiet von Belichtungszeiten verstanden werden, die in der praktischen Photographie verwandt werden) auf 150 eingestrahlte Quanten ein Ag-Atom frei wird (14), so ergibt sich für die Dichte 1 eine primär entstandene Anzahl von

$$3 \cdot 10^{12} : 150 = \mathbf{2 \cdot 10^{10}\ Ag\text{-}Atome\ cm^{-2}}.$$

Aus Tabelle 1 ergibt sich ferner, daß zur Entwicklung der Dichte 1 bei Blaubelichtung auf dieselbe Emulsion $2{,}4 \cdot 10^{11}$ Quanten aufgesandt werden müssen. Eggert und Noddack hatten bei ihren Titrationen im Blau eine aktive Absorption von 20 % gefunden. Das Verhältnis aufgesandte Quanten pro frei gewordene Ag-Atome ist hier also = 5. Der Größenordnung nach wird dies Verhältnis auch für die hier benutzte Emulsion zutreffend sein. Das ergäbe bei Blaubelichtung für die Dichte 1 eine primär entstandene Anzahl von

$$2{,}4 \cdot 10^{11} : 5 = \mathbf{4{,}8 \cdot 10^{10}\ Ag\text{-}Atome\ cm^{-2}}.$$

Es zeigt sich also, daß für eine bestimmte Dichte die Menge des primär ausgeschiedenen Silbers für Blau- und Grünbelichtung zumindest der Größenordnung nach gleich ist.

Nun hat man sich im Sinne der neueren Vorstellungen (9), (13) den Primärvorgang bei der Blaubelichtung einer unsensibilisierten Platte folgendermaßen vorzustellen:

Ein Quant wird im AgBr-Gitter absorbiert. Als Folge dieses Absorptionsprozesses geht ein Elektron von einem Br-Ion zu einem Ag-Ion über, wodurch ein ungeladenes Ag als Keim entsteht. Man kann nun durch den folgenden Versuch zeigen, daß diese entstandenen Keime teils auf der Kornoberfläche, teils im Korninnern sitzen.

Bei der chemischen Entwicklung, d. h. bei der Entwicklung vor dem Fixieren, kann der Entwickler nur zu den Keimen an der Oberfläche des Korns gelangen. Daher sind diese allein für die Entwicklung vor dem Fixieren maßgebend.

Unter Kornoberfläche sei die Grenzfläche zwischen Korn und Gelatine verstanden. Sollte das Korn in irgendeiner Form Gelatine enthalten, so wird die Grenzfläche der Kanäle mit zur Kornoberfläche gerechnet.

Ein Oxydationsmittel, z. B. $K_2Cr_2O_7$, in dessen Lösung die Platte gebadet wird, kann nun bei kurzer Einwirkungsdauer n u r zu diesen Keimen an der Oberfläche gelangen. Es werden also bei kurzer Einwirkungsdauer nur die Keime an der Oberfläche oxydiert und damit unwirksam werden.

Entwickelt man dagegen nach dem Fixieren, so werden, da das umhüllende AgBr weggelöst ist, auch die Keime im Innern wirksam sein. Hat man also die Platte vorher in $K_2Cr_2O_7$ gebadet, wodurch die Keime an der Oberfläche unwirksam geworden sind, so wird man durch Entwicklung nach dem Fixieren doch noch ein Bild hervorrufen können, wenn im Korninnern Keime vorhanden sind.

Diese Überlegung konnte bekanntlich durch das Experiment bestätigt werden. (15) Eine Platte wird in $K_2Cr_2O_7$ so lange gebadet, daß die Platte nach gründlichem Auswaschen gegen Entwicklung vor dem Fixieren völlig unwirksam geworden ist. Diese Platte zeigt bei Entwicklung nach dem Fixieren ein Bild, das gegen das Bild einer nichtoxydierten Platte scheinbar ungeschwächt ist. Es müssen also im Innern des Korns so viel Keime vorhanden sein, daß bei der Entwicklung nach dem Fixieren, wobei die Gesamt-

menge der Keime wirksam ist, die Zahl der Keime an der Oberfläche nicht gegen die Gesamtzahl ins Gewicht fällt.

In der Tat konnte Noddack (16), der für diese Versuche $FeCl_3$ als Oxydationsmittel benutzte, eine Abnahme der Silbermenge um $^1/_{40}$ bis $^1/_{100}$ durch Titrationen feststellen. An der Oberfläche des Korns sitzt also nur etwa $^1/_{40}$ bis $^1/_{100}$ der Gesamtmenge der entstandenen Keime.

Diese Schlußweise hat man bisher scheinbar nur auf unsensibilisierte Platten angewandt. Wenn nun eine blaubelichtete unsensibilisierte Platte und eine grünbelichtete für Grün sensibilisierte, vor dem Fixieren entwickelt, dieselbe Dichte ergeben, muß man annehmen, daß bei beiden Schichten an der Kornoberfläche, die für die chemische Entwicklung allein maßgebend ist, gleichviel Keime sitzen. Da nun aber gezeigt wurde, daß bei beiden Platten auch die Gesamtmenge des primär ausgeschiedenen Silbers der Größenordnung nach dieselbe ist, ergibt sich, daß auch bei grünbelichteten, für Grün sensibilisierten Platten die Hauptmenge des Silbers im Innern des Korns sitzt.

Erinnert man sich, daß der Farbstoff erst nach Bildung der AgBr-Körner der Emulsion zugesetzt wird, so muß man andrerseits erwarten, daß die sensibilisierenden Moleküle sich an der Oberfläche der Körner befinden, und desgleichen die Keime.

Man hat also folgenden überraschenden Befund: Im Innern des Korns entstehen Keime durch den Sensibilisator, der sich an der Oberfläche des Korns befindet.

Dieses Resultat mußte sich nun auch durch rein photographische Versuche zeigen lassen.

Zunächst wurde der oben für unsensibilisierte Platten geschilderte Versuch an der für Grün sensibilisierten Emulsion wiederholt. Eine grün belichtete Platte wurde in $K_2Cr_2O_7$ gebadet, bis sie vor dem Fixieren nicht mehr entwickelbar war. Eine ebenso behandelte Platte läßt sich nach dem Fixieren scheinbar ungeschwächt entwickeln.

Einfacher noch ist folgender Versuch: Eine sensibilisierte Platte wird zur Hälfte blau, zur Hälfte grün belichtet. Vor dem Fixieren entwickelt ergibt sich ein bestimmtes Verhältnis Blauschwärzung zu Grünschwärzung. Eine ebenso belichtete Platte, nach dem Fixieren entwickelt, zeigt dasselbe Verhältnis Blauschwärzung zu Grünschwärzung. (Bei diesem Versuch ist es notwendig, die Verschiedenheit

der Schwärzungskurven bei Entwicklung vor und bei Entwicklung nach dem Fixieren zu berücksichtigen.)

Auch aus diesen Versuchen ergibt sich dasselbe Resultat: daß bei blaubelichteten unsensibilisierten und bei grünbelichteten sensibilisierten Platten das Verhältnis der Zahl der Keime an der Oberfläche zur Gesamtzahl der Keime dasselbe ist.

Diese Versuche wurden mit dem gleichen Erfolg an Platten der reinen AgBr-Emulsion wiederholt, die nach dem Rezept von Eder nachträglich durch Baden in Erythrosinlösung sensibilisiert und unmittelbar nach dem Trocknen belichtet waren. Auch die Tatsache, daß mehr Ag-Atome durch Belichtung in Freiheit gesetzt werden, als die Zahl der gesamten Farbstoffmoleküle, konnte an diesen Badeplatten reproduziert werden. Titrationen ergaben hier ein Ansteigen der Masse des primär ausgeschiedenen Ag bis auf $2{,}6 \cdot 10^{-6}$ g Ag pro cm^2, und durch Kolorimetrieren wurde die Gesamtmenge des Erythrosins zu $2{,}2 \cdot 10^{-6}$ g Erythrosin pro cm^2 festgestellt, d. h. auf eine Farbstoffmolekel kommen 10 Ag-Atome.

Es soll versucht werden, den experimentellen Befund zu deuten, daß der sensibilisierende Farbstoff, der die Energie absorbiert, an der Oberfläche des Korns sitzt, daß aber die Mehrzahl der entstandenen Keime sich im Innern des Korns befindet.

Wie bereits oben angeführt, entsteht ein Keim durch den Übergang eines Elektrons von einem Br-Ion zu einem Ag-Ion. Wir können unseren Befund daher auch folgendermaßen formulieren: Ein Ag-Ion im Innern des Korns hat von einem Br-Ion ein Elektron erhalten, als Folge der Energieabsorption, die an der Oberfläche des Korns vor sich gegangen ist.

Nun erhebt sich die Frage, ob das Elektron von einem Br-Ion aus der Nachbarschaft des Ag im Innern oder aus der Nachbarschaft des Sensibilisators an der Oberfläche stammt. Wenn das Elektron von einem Br-Ion im Innern stammt, müßte man annehmen, daß die zur Ablösung nötige Energie vom Sensibilisator zu diesem Br-Ion im Innern in irgendeiner Form weitergegeben wurde. Da dieser Energietransport schwer vorstellbar ist, erscheint vielleicht die Annahme eines Elektronentransportes wahrscheinlicher. Man muß sich vorstellen, daß der Sensibilisator von einem Br-Ion an der Oberfläche des Korns ein Elektron abtrennt, und daß dieses Elektron nicht bei einem benachbarten Ag-Ion bleiben muß, sondern zu einem Ag-Ion im Innern weitergehen kann.

Die Tatsache, daß auf eine Sensibilisatormolekel 20 freigewordene Ag-Atome kommen, ordnet sich in diese Anschauungsweise bei Annahme der Beweglichkeit von Adsorptionsschichten gut ein.

Es wäre infolge der gefundenen Tiefenwirkung vielleicht möglich gewesen, dieses Verhältnis zu deuten, ohne die von Volmer entdeckte Beweglichkeit in den Adsorptionsschichten heranzuziehen.

Zusammenfassung.

1. Die Blau-, Grün- und Rotempfindlichkeit einer unsensibilisierten, einer für grünes Licht und einer für rotes Licht sensibilisierten Emulsion wird in absolutem Maß ermittelt.

2. Die Masse des primär ausgeschiedenen Silbers einer mit Erythrosin sensibilisierten grün belichteten Emulsion wird titriert und mit der Zahl der aufgesandten Quanten in Beziehung gesetzt.

3. Aus diesen zwei Versuchen ergibt sich: Das primär ausgeschiedene Silber besitzt bei Blau- und Grünbelichtung die gleiche Verteilung zwischen der Oberfläche und dem Innern des Korns.

Dieser Befund kann durch von den angegebenen Versuchen unabhängige, photographische Versuche bestätigt werden.

4. Aus den unter 2 angegebenen Versuchen folgt, daß die Zahl der durch Grünbelichtung entstandenen, durch Titration bestimmten Ag-Atome um ein Vielfaches (bei Erythrosin mindestens 20 mal) größer ist, als die Zahl der insgesamt vorhandenen Farbstoffmolekeln, die die Sensibilisation bewirken, und die von der Herstellung der Platten her bekannt sind.

5. Nach diesen Versuchen ergibt sich für die Sensibilisation mit Erythrosin folgende Deutung:

Der Farbstoff ist an der Oberfläche des AgBr-Korns adsorbiert, besorgt den primären Lichtabsorptionsvorgang, wodurch bewirkt wird, daß ein Elektron von einem Br-Ion zu einem Ag-Ion übergeht.

Zur Erklärung der Anwesenheit von Keimen im Innern des Korns (Punkt 4) muß man annehmen, daß ein losgelöstes Elektron imstande ist, bis zu einem räumlich entfernt liegenden Ag-Ion weiterzugehen.

Literatur.

1) Ursprünglich hatte Vogel die Farbstoffe zugesetzt, um die Lichthofbildung zu vermeiden. Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. VI.

2) Im Verlauf dieser Arbeit wird der Zusatz „optisch" unterlassen werden, da es sich hier stets um spektrale Sensibilisation, nicht aber um eine der zahlreichen anderen Möglichkeiten handelt, photographische Schichten lichtempfindlicher zu machen.

3) Vgl. Vogel-König, Photochemie 1906. 318.

4) Inaugural-Diss. Freiburg i. B. 1904.

5) Sitz.-Ber. d. Akad. Wien **90**. 1907.

6) Sheppard u. Mees, Untersuchungen über die Theorie photogr. Prozesse. Halle 1912. 301.

7) Eine gewisse Modifikation dieser Vorstellung geht bereits auf Vogel zurück, welcher die Wirkung der Sensibilisatoren mit dem Phänomen der Fluoreszenz in Zusammenhang brachte. Eder widerlegte diese Ansicht mit der Auffindung sensibilisierender Farbstoffe, die nicht fluoreszieren. Später ist die Vogelsche Vorstellung von Chr. Winther aufgegriffen worden, und durch eine Reihe analoger Reaktionen gestützt worden. Luther und Röderer haben neuerdings, allerdings nur in einem Falle, gezeigt, daß die Vogel-Winthersche Auffassung nicht haltbar ist. Gegen die Vorstellung, daß die Sensibilisation durch Stöße zweiter Art verursacht wird, bietet das Versagen der Fluoreszenzhypothese keinen Einwand. Vgl. die Diskussion über den Vortrag von Eggert, Bunsengesellschaft 1926, Zeitschr. f. Elektrochemie **32**. 499. 1926.

8) Allerdings machen Kiesers Ergebnisse (4) die Photolyse einer Farbstoffsilberverbindung unwahrscheinlich. Er untersucht die Verschiebung der Sensibilisationsbanden gegen das Absorptionsspektrum des Farbstoffs. Er findet, daß die Banden sich in einzelnen Fällen mit dem Spektrum des festen Farbstoffs decken, in einzelnen Fällen mit dem Spektrum des Farbstoffsilbersalzes. Da man bestrebt sein muß, eine einheitliche Erklärung zu finden, liegt es nahe, zu schließen, daß die Sensibilisation durch einfache Adsorption einmal der Farbstoffmolekel, einmal der primär gebildeten Farbstoffsilbermolekel zustande kommt.

9) Zeitschr. f. Phys. **20**. 299. 1923.

10) In diesem Sinne wurde die photographische Empfindlichkeit sehr genau von Leimbach gemessen, der allerdings nicht Platten ein und derselben Emulsion unsensibilisiert und sensibilisiert untersucht hat. Zeitschr. f. wiss. Phot. VII. 157. 1907.

11) Aus der Tabelle lassen sich die aktiven Absorptionen berechnen, wie dies in der Darstellung von Eggert geschehen ist. Bunsengesellschaft 1926. Zeitschr. f. Elektrochemie **32**. 499. 1926.

12) Volmer u. Estermann, Zeitschr. f. Phys. **7**. 13. 1921; Volmer u. Adhikari, Zeitschr. f. Phys. **35**. 170. 1926.

13) Frankenburger, Zeitschr. f. phys. Chemie **105**. 273. 1923.

14) Dies wird der Größenordnung nach sicher zutreffen, wenn auch naturgemäß der Reifungszustand im photographischen Gebiet von größerem Einfluß sein wird als im titrierten Gebiet, in dem die eingestrahlte Energie etwa 10^6mal größer ist. Im

titrierten Gebiet wird nämlich die Menge des Reifsilbers gegen die Menge des bereits durch Licht entstandenen Silbers nicht mehr ins Gewicht fallen.

15) Dies Experiment und seine Deutung ist unseres Wissens zuerst von Kogelmann angegeben („Die Isolierung der Substanz des latenten photogr. Bildes." Graz 1894).

16) Nach privater Mitteilung.

Studien über den Herscheleffekt.

Von

Werner Leszynski.

Mit 3 Figuren im Text.

Belichtet man eine photographische Platte so lange mit schwärzendem Licht, bis sie nach Entwicklung eine mittlere Schwärzung (etwa $D = 1$) zeigen würde, und bestrahlt man diese belichtete Platte mit ultrarotem Licht, so zeigt sie nunmehr nach der Entwicklung eine geringere Schwärzung. Dieser sogenannte Herscheleffekt ist bei einzelnen Emulsionen bereits im kurzwelligen Rot zu beobachten. Um die in der vorstehenden Arbeit begonnenen Versuche über die photographische Sensibilisation auf rotsensibilisierte Platten ausdehnen zu können, mußte daher festgestellt werden, wieweit bei diesen Versuchen der Herscheleffekt zu berücksichtigen ist. Infolge des Umfanges dieser Untersuchungen wurde die Arbeit über rotsensibilisierte Platten zunächst zurückgestellt.

Historische Einleitung.

In den im Jahre 1839 von John Herschel (1) begonnenen Versuchen wurde festgestellt, daß eine durch Belichtung entwickelbar gewordene Daguerreotypie durch Bestrahlung mit gelbem, rotem oder ultrarotem Licht ihre Entwickelbarkeit wieder verliert.

Diese Tatsache stand in den Jahren 1841—1847 bei der Diskussion der Becquerelschen Theorie von den „rayons excitateurs" und den „rayons continuateurs" im Mittelpunkt des Interesses. (2)

1879 veröffentlichte Abney (3) Versuche mit dem nassen Brom- und Jodsilber-Kollodiumverfahren. Er setzt vorbelichtete Platten

in K_2CrO_7, $K_2Cr_2O_7$, HNO_3 oder H_2O_2-Lösungen dem Spektrum aus und findet Aufhellung im langwelligen Ende des Spektrums. Er nimmt eine Oxydation im ganzen Spektrum an, die aber nur im Langwelligen so stark ist, daß sie über gleichzeitige Schwärzung, die im Langwelligen schwach ist, überwiegt. Auch ohne Anwendung der oxydierenden Lösungen findet Abney Aufhellung, die er den stets in der Umgebung anwesenden Oxydationsmitteln zuschreibt.

1902 bestreitet Lüppo-Cramer (4) das Vorhandensein des Effektes an gewöhnlichen Trockenplatten. Bis 1909 wird in Deutschland über das Vorhandensein des Effektes gestritten, bis Schaum 1909 darauf aufmerksam macht, daß Millochau (5) in Frankreich das ultrarote Sonnenspektrum schon 1906 nach dieser Methode aufgenommen hat. Millochau nahm an, daß die Vorbelichtung auch in die Tiefe der Platte eindringt, während Ultrarot-Nachbelichtung nur an der Oberfläche wirksam ist. Er färbt deshalb die Platte mit Farbstoffen an, die den schwärzenden Teil des Spektrums absorbieren, Ultrarot dagegen durchlassen. Er empfiehlt besonders Malachitgrün. Er erhält Aufnahmen bis zur Grenze der Durchlässigkeit seiner Apparatur jenseits 800 $m\mu$.

1910 erscheint die Dissertation von Volmer. Er findet Aufhellung ohne Verwendung von Farbstoff. Er stellt fest, daß die Platten ihre Empfindlichkeit gegen schwärzendes Licht nach der Aufhellung wiedererlangt haben, und daß solarisierte Stellen der Platte durch die Ultrarot-Belichtung neu geschwärzt werden. In Arbeiten von Volmer und Schaum (1914) und von Schaum und Langerhanns (1924) werden die Beziehungen des Herscheleffekts zu anderen photographischen Aufhellungseffekten untersucht. (6)

1923 veröffentlicht Terenin (7) Aufnahmen, die er nach dem Verfahren von Millochau gemacht hat. Er wendet die Farbstoffe in solcher Verdünnung an (er badet 3 Min. in Lösungen 1 : 25000), daß von einer Schirmwirkung im Sinne Millochaus keine Rede sein kann. Er empfiehlt als Farbstoff besonders Jodgrün. Die langwellige Grenze des Bereiches, in dem der Effekt auftritt, ist vom Farbstoffbad nicht beeinflußt, die kurzwellige verschiebt sich durch das Bad weiter ins Kurzwellige. Beide Grenzen sind von der Emulsion bedingt.

1924 erscheinen die Versuche von Arens. (8) Er findet die Aufhellung abhängig von der KBr-Konzentration. Er extrapoliert auf den Wert 0 der Br-Ionenkonzentration und findet hier keine Aufhellung. Da nach Lüppo-Cramer ein Bad in $NaNO_2$ vor der

Ultrarotbelichtung ohne Einfluß auf den Effekt ist, und da in diesem Fall das bei der Primärbelichtung abgespaltene Br sich in Ionenform befinden soll, nimmt Arens als Grundlage des Herscheleffekts eine Oxydation des Keimsilbers unter Mitwirkung der Br-Ionen an, eine Gleichgewichtsreaktion, die dann durch den Br-Ionengehalt bestimmt ist. Arens badet Gelatineplatten, in denen sich nur dispers verteiltes Ag befindet, in KBr und belichtet sie ultrarot; da er an diesen Platten durch physikalische Entwicklung keinen Effekt nachweisen kann, glaubt er die Reaktion an die Anwesenheit von unzersetztem AgBr gebunden. Arens benutzt Filter, die von etwa 700 mμ an Rot und Ultrarot durchlassen.

Vorversuche.

Die zu schildernden Versuche knüpfen an die von Arens an. Zunächst wurde wie von Arens ein Filter benutzt, das von etwa 700 mμ an Rot und Ultrarot durchließ. Bei den untersuchten Emulsionen konnte ein meßbarer Effekt überhaupt nur an Platten festgestellt werden, die in KBr gebadet waren. Dies steht in Übereinstimmung mit dem Befund von Arens. Ohne KBr-Bad war der Effekt äußerst schwach und überhaupt nur zu bemerken, wenn — bei gleichem $i \cdot t$ (Intensität × Belichtungszeit, also bei der gleichen aufgesandten Gesamtenergie) — schwache Intensitäten angewandt wurden. Bei starken Intensitäten zeigte sich dagegen Zunahme der Schwärzung. Ebenso wurde in Übereinstimmung mit Arens an unvorbelichteten Platten durch das gekennzeichnete Filter Schwärzung erhalten.

Hieraus ergibt sich, daß bei den geschilderten Versuchen nur ein Teil der Aufhellung gemessen wurde. Die gemessene Aufhellung ist gleich der Gesamt-Aufhellung minus der gleichzeitig erzeugten neuen Schwärzung. Diese Schwärzung gehorcht dem Schwarzschildschen Gesetz, d. h. bei gleichem $i \cdot t$ erhält man bei stärkerer Intensität eine größere Schwärzung als bei schwächerer Intensität. Wenn nun angenommen wird, daß für den Herscheleffekt kein Gesetz besteht, das dem Schwarzschildschen Gesetz analog ist, mit anderen Worten: wenn angenommen wird, daß die Stärke der Aufhellung — für gleiche $i \cdot t$ — unabhängig von der Größe der angewandten Intensität ist, so wird es verständlich, daß der gemessene Teil der Aufhellung bei schwacher Intensität — immer für gleiches $i \cdot t$ — stärker ist; denn es wurde Gesamt-Aufhellung minus Schwärzung gemessen, und da diese Schwärzung

dem Schwarzschildschen Gesetz gehorcht, ist der abzuziehende Betrag bei schwacher Intensität kleiner.

Um für die weiteren Versuche einfachere Verhältnisse zu schaffen, wurde ein Filter und eine Emulsion gesucht, bei deren Verwendung an unvorbelichteten Platten keine entwickelbare Schwärzung erhalten wurde. In diesem Falle konnte also gemessene und Gesamt-Aufhellung gleichgesetzt werden. Als Filter erwies sich am geeignetsten eine Kombination des Agfa-Rotfilters Nr. 102 und einer einfachen Schicht des Agfa-Grünfilters Nr. 103. Diese Kombination läßt die rote Na-Linie 766 mμ nicht durch, dagegen ist die Sonnenscheibe schwach sichtbar, so daß die kurzwellige Grenze der Durchlässigkeit zwischen 766 und 800 mμ liegt. Durch dieses Filter entsteht auf einer Agfa-Reproduktionsplatte nach einer Belichtung mit $3 \cdot 10^8$ optischen sec-m-Kerzen noch keine entwickelbare Schwärzung.

Über die absoluten Energieverhältnisse, d. h. über die Zahl der von der Platte absorbierten Quanten kann nichts ausgesagt werden, da mit den zur Verfügung stehenden Mitteln die ultrarote Grenze einerseits der Durchlässigkeit des benutzten Filters, andererseits der Empfindlichkeit der Platte nicht bestimmt werden konnte.

Die Aufhellungsschwelle, d. h. die erste meßbare Aufhellung erhält man bei Agfa-Reproduktion bei einer Bestrahlung mit $2{,}5 \cdot 10^4$ opt. sec-m-K. Bei Agfa-Tiefdruck liegt die Aufhellungsschwelle bei $5 \cdot 10^3$ sec-m-K., doch erhält man bei $5 \cdot 10^6$ sec-m-K. bei dieser Emulsion schon eine Schwärzung an unvorbelichteten Platten. Da diese Schwärzung bei anderen untersuchten Emulsionen (9) bereits gleichzeitig mit der Aufhellungsschwelle vorhanden ist, erwies sich Agfa-Reproduktion als die geeignetste Emulsion für die weiteren Versuche. (17)

Die kurzwellige Grenze des Effekts für Agfa-Reproduktion wurde mit Hilfe des von Pfund (10) gemessenen Absorptionsspektrums des Neodyms bei etwa 730 mμ bestimmt. Bei den anderen untersuchten Emulsionen liegt sie weiter im Langwelligen.

Mit diesem Material zeigte sich — bei gleichem $i \cdot t$ — Unabhängigkeit von der Intensität der Ultrarotbelichtung bei Variationen der Intensität im Verhältnis 1 : 75. Dies spricht für die angegebene Erklärung der Abhängigkeit von der Intensität bei Verwendung von Filtern, die gleichzeitig noch schwärzendes Licht durchlassen. Hieraus ergibt sich also, daß — bei Variationen der Intensität im Verhältnis 1 : 75 — für den Herscheleffekt kein dem Schwarzschildgesetz analoges Gesetz besteht.

Weiter ergibt sich mit dem gekennzeichneten Material Unabhängigkeit von der Br-Ionenkonzentration. Die Argumente für die Arenssche Annahme fallen also fort. Der Befund von Arens ist ungezwungen so zu erklären, daß die Br-Ionen die Schwärzung herabsetzen. (11)

Analog dem Einfluß der Br-Ionen ist auch der Einfluß der von Millochau und Terenin benutzten Farbstoffe zu deuten. Eine angenommene Sensibilisation des Herscheleffekts analog der bekannten Sensibilisation für die schwärzende Komponente, kommt nicht in Frage, da die von Millochau verwandten Farbstoffe unter dem Gesichtspunkt ausgesucht sind, daß sie gerade den in Frage kommenden Teil des Spektrums nicht absorbieren. Auch der von Terenin empfohlene Farbstoff Jodgrün absorbiert Grün und das kurzwellige Rot; er läßt dagegen das langwellige Rot durch. Die einfachste Erklärung ist also, daß die Farbstoffe schwärzungshemmend (desensibilisierend) wirken. In der Tat zeigten mit Jodgrün gebadete Platten bei dem gekennzeichneten Material keine Verstärkung des Effekts.

Da Lüppo-Cramer in Versuchen, die auch für die hier benutzte Emulsion bestätigt werden konnten, gezeigt hatte, daß in $NaNO_2$ gebadete Platten auch den Herscheleffekt ergeben, glaubte Arens, die Oxydationshypothese zur Erklärung des Effekts nur dadurch aufrecht erhalten zu können, daß er den Br-Ionen eine die Oxydation bedingende Rolle zuwies.

Da die Argumente für diese Hypothese oben widerlegt sind, wird die Annahme einer Oxydation außerordentlich unwahrscheinlich.

Zusammenfassend kann also gesagt werden, daß die Ergebnisse der bisher geschilderten Versuche es notwendig erscheinen ließen, zur Erklärung des Herscheleffekts neues experimentelles Material zu schaffen.

Experimenteller Teil.

1. Figg. 1 und 2 zeigen die Abhängigkeit der Stärke der Aufhellung von der Zeit der Ultrarotbelichtung. An der Abszisse 0 sind die Schwärzungen durch Vorbelichtung in der üblichen Weise eingetragen. Die Zeit der Nachbelichtung ist in Fig. 1 logarithmisch, in Fig. 2 arithmetisch eingetragen.

Aus den Figuren ergibt sich, daß die Aufhellungsfähigkeit, also die Empfindlichkeit der Platte für Ultrarot, mit der Zeit der Belichtung abnimmt.

Mit anderen Worten: Eine bestimmte Schwärzung, die nur durch Vorbelichtung entstanden ist, läßt sich wesentlich leichter aufhellen, als dieselbe Schwärzung, die durch Aufhellung einer stärkeren Vorbelichtung erhalten wurde.

Fig. 1.

Fig. 2.

Schwache Schwärzungen lassen sich vollständig aufhellen. Starke Schwärzungen lassen sich praktisch nicht soweit aufhellen, da für die letzten Reste eine im Vergleich zur Haltbarkeit der Platten zu lange Zeit hierzu nötig wird.

2. Da sich eben gezeigt hat, daß für die Empfindlichkeit eines latenten Bildes gegen Aufhellung die Vorgeschichte dieses latenten Bildes entscheidend ist, mußte untersucht werden, ob die Empfindlichkeit einer Platte mit einem definierten latenten Bilde gegen weiter schwärzendes Licht von der Vorgeschichte dieses latenten Bildes abhängig ist.

Dies ist nicht der Fall. Neue Schwärzung addiert sich zu gleichen Schwärzungen in der gleichen Weise, unabhängig davon, ob diese nur durch Vorbelichtung oder durch Vorbelichtung und nachfolgende Aufhellung entstanden sind. Eine 20 mal abwechselnd bis etwa zur Dichte 1 geschwärzte und wieder aufgehellte Platte zeigte eine unveränderte Empfindlichkeit gegen schwärzendes Licht.

Diese letztgenannten Versuche wurden außer mit dem endgültig benutzten Material schon angestellt, ehe mit den Filtern gearbeitet wurde, die keine Schwärzung mehr zuließen. Dabei wurde eine Abnahme der Empfindlichkeit festgestellt. Der einzige Unterschied der beiden Versuchsreihen liegt darin, daß im letztgenannten Fall kurzwelliges rotes Licht vorhanden war, das — gleichzeitig mit der Aufhellung durch langwelliges rotes Licht — schwärzend wirkte. Es wurde untersucht, ob Schwärzung durch kurzwelliges Rot allein auch die Empfindlichkeit für schwärzendes Licht herabsetzt. Dies ist der Fall: Eine mit rotem Licht bis zu einer bestimmten Schwärzung vorbelichtete Platte ist gegen weitere Schwärzung wesentlich unempfindlicher geworden, als eine solche, bei der dieselbe Schwärzung mit blauem Licht erzielt wurde. Nun liegt die Empfindlichkeit der benutzten Platten gegen Rot und Blau um etwa 5 Zehnerpotenzen auseinander. Es wurde also untersucht, ob durch blaues Licht verschiedener Intensität bis zur selben Schwärzung vorbelichtete Platten verschiedene Empfindlichkeit gegen weiter schwärzendes Licht zeigen. In der Tat zeigte es sich, daß Platten, die in 16 Stunden bis zu einer bestimmten Schwärzung vorbelichtet waren, wesentlich unempfindlicher gegen schwärzende Nachbelichtung sind als solche, die in etwa 1 Sek. bis zur selben Schwärzung vorbelichtet waren.

3. Die enge Verknüpfung des Herscheleffekts mit dem Schwarzschildeffekt, den die eben geschilderten Versuche zeigen, und damit die Bedeutung des Herscheleffekts für das Problem des latenten Bildes, wird durch den folgenden Befund besonders deutlich: Es

ergab sich, daß die Stärke der Aufhellung von der Intensität der Vorbelichtung abhängig ist.

Belichtet man eine Platte mit so schwachem blauen Licht, daß man eine mittlere Schwärzung erst nach mehreren Stunden erreicht, so läßt sich diese Schwärzung überhaupt nicht aufhellen.

Diese Versuche ergeben, wie notwendig es war, mit Filtern zu arbeiten, die keine Schwärzung mehr zuließen, da die Intensität des gleichzeitig schwärzenden Lichts von solcher Größenordnung ist, daß eine wenig oder praktisch gar nicht aufhellbare Schwärzung entstehen mußte.

4. Solange der Größenordnung nach gleiche Intensitäten verwandt wurden, zeigte sich die Stärke der Aufhellung unabhängig von der Wellenlänge der Vorbelichtung.

5. Daß der Herscheleffekt unmittelbar mit dem latenten Bild zusammenhängt und nicht auf einen Entwicklungseffekt zurückzuführen ist, wird dadurch klar, daß man die Aufhellung auch beim Entwickeln nach dem Fixieren erhält.

6. Ein Einfluß der Gelatine wird dadurch unwahrscheinlich, daß die fast bindemittelfreien Schumannplatten den Effekt ebenfalls zeigen.

7. Eine zuerst ultrarot belichtete Platte zeigt gegen schwärzende Nachbelichtung eine allerdings schwache Verminderung der Empfindlichkeit. Dies läßt auf eine Verminderung des Reifsilbers schließen und spricht dafür, daß das Reifsilber sich in einem den Silberkeimen, die durch Belichtung entstehen, ähnlichen Zustand befindet.

8. Volmer hat festgestellt, daß solarisierte Platten durch ultrarotes Licht neu geschwärzt werden. Fig. 3 gibt den Verlauf dieses Effekts.

Die ausgezogene Linie zeigt die Schwärzungskurve vor die gestrichelte nach der Ultrarotbelichtung. Das ursprüngliche Maximum ist nicht verändert, nur nach dem Gebiet längerer Vorbelichtung hin verbreitert. Da Agfa-Reproduktion keine ausgeprägte Solarisation zeigt, mußte für diese Versuche eine andere Platte gewählt werden. Am geeignetsten war Agfa-Chromo-Isolar. Doch da bei dieser Platte durch die Anwesenheit von Farbstoffen die Verhältnisse besonders kompliziert sind, wurde Wert auf die Feststellung gelegt, daß das Verhalten von Agfa-Tiefdruck qualitativ dasselbe ist. (17)

9. Die direkte Schwärzung, die etwa gleichzeitig mit der Solarisation auftritt, konnte auch durch intensive Belichtung (bis zu 10^9 opt. sec-m-K.) nicht aufgehellt werden, trotzdem so belichtete Platten entwickelt bereits eine starke neue Schwärzung des solarisierten Bildes geben. (12)

Bei Agfa-Tiefdruck wird durch Ultrarotbelichtung einer direkten Schwärzung diese Schwärzung verstärkt. Der Effekt ist allerdings nur schwach. (An ungeschwärzten Stellen kann durch diese Ultrarotbelichtung keine direkte Schwärzung erzeugt werden.) Dieser Effekt war nur an Agfa-Tiefdruck zu beobachten, obwohl diese

Fig. 3.

Platte bei Entwicklung, wie die anderen Platten, eine Vermehrung der Schwärzung solarisierter Stellen durch Ultrarotbelichtung zeigt.

10. Durch α-Strahlen und durch H_2O_2 erzeugte Schwärzungen lassen sich aufhellen.

Deutung der Versuche.

Die vorliegenden Untersuchungen haben einen so engen Zusammenhang des sogenannten Herscheleffekts mit den anderen Problemen des latenten Bildes ergeben, daß man eine restlose Erklärung erst dann erwarten kann, wenn man eingehendere Kenntnisse von der Struktur des latenten Bildes hat.

Die Oxydationshypothese hat sich als schwer haltbar erwiesen. Durch die Tatsache, daß $NaNO_2$ den Effekt nicht schwächt, scheint das Br-Atom als Oxydationsmittel auszuschalten (allerdings ist die Rolle des $NaNO_2$ in der Photographie noch nicht ganz klargestellt, so daß dieser Schluß nicht unbedingt zwingend ist). Durch das Vorhandensein des Effekts an Schumannplatten schaltet wohl auch ein Bestandteil des Bindemittels als Oxydationsmittel aus. Hierzu kommt, daß die Verhältnisse an solarisierten Platten sich durch Oxydation nicht ungezwungen erklären lassen.

Es soll im folgenden eine neue Arbeitshypothese gesucht werden.

Die erste Frage, die gestellt werden soll, ist die, durch welchen Körper das Quant absorbiert wird. Terenin fand, daß die kurzwellige Grenze des Wellenlängenbereiches, in dem der Effekt auftritt, sich gleichzeitig mit der Verstärkung des Effekts durch Farbstoff nach dem Kurzwelligen hin verschiebt. Wenn wir, wie wir oben ausführten, die Verstärkung des Effekts durch Farbstoff als eine Ausschaltung der schwärzenden Komponente des Lichts ansehen, muß man annehmen, daß bei Platten, die nicht im Farbstoff gebadet sind, in der Gegend der kurzwelligen Grenze ein und dieselbe Wellenlänge schwärzen und aufhellen kann. An Stellen im Grenzgebiet, an denen ohne Farbstoffbad der schwärzende Teil überwiegt, bleibt, wenn dieser durch das Farbstoffbad fortfällt, nur die aufhellende Komponente übrig. Diese verschiedene Wirksamkeit ein und derselben Wellenlänge wird durch die Annahme verschiedener absorbierender Körper erklärt. Wird ein Quant vom AgBr absorbiert, so kann ein neuer Keim entstehen. Tritt Aufhellung ein, so muß als Adsorbens entweder freies Ag gewirkt haben, oder eine Adsorptionsverbindung, zwischen Ag und AgBr, ähnlich der Adsorptionsverbindung, die Eggert und Noddack (13) bei der Valentaemulsion angenommen haben. Die Entscheidung zwischen diesen beiden Möglichkeiten bleibt zunächst offen.

Um weiter zu kommen, muß das Augenmerk auf den engen Zusammenhang zwischen Solarisation und Herscheleffekt gerichtet werden, den die Versuche ergeben haben. Während der Zusammenhang zwischen Herscheleffekt und Schwarzschildeffekt nicht weiter führen konnte, da der Schwarzschildeffekt selbst noch nicht geklärt ist, liegen hier die Verhältnisse anders. Die Solarisation ist von Noddack und Scheffers (14) einerseits und von Arens (15) unabhängig davon andererseits als eine Keimänderung erklärt worden

in dem Sinne, daß bei fortgesetzter Belichtung durch Zusammentreten der Keime eine Verminderung der aktiven Oberfläche eintritt.

Hiermit muß die Tatsache in Einklang gebracht werden, daß sich Schwärzungen des aufsteigenden Astes der normalen Schwärzungskurve durch Ultrarotbelichtung aufhellen, Schwärzungen des absteigenden Astes neu schwärzen lassen. Dies gelingt auf folgende Weise: Man muß annehmen, daß auch im aufsteigenden Teil der Schwärzungskurve ein Zusammentreten der Keime stattfindet, dies aber zunächst schwärzungsfördernd wirkt, erst von einem bestimmten Punkt, nämlich vom Beginn der Solarisation, an schwärzungshemmend. Diese Annahme scheint plausibel, da man sich vorstellen kann, daß die Keime erst eine bestimmte Größe erreicht haben müssen, ehe sie als Entwicklungszentren wirken können. Erst wenn die Keime, die diese Größe bereits erreicht haben, weiter zusammentreten, fällt die Verminderung der aktiven Oberfläche ins Gewicht.

Bei der gemachten Voraussetzung stößt man auf keinen Widerspruch, wenn man sich den Herscheleffekt als einen Dispersionsvorgang vorstellt, der dem Zusammentreten der Keime entgegenwirkt. Im aufsteigenden Ast der Schwärzungskurve, wo das Zusammentreten schwärzungsfördernd wirkt, wird man durch Ultrarotbestrahlung eine Aufhellung, im absteigenden Ast, wo das Zusammentreten aufhellend wirkt, eine Schwärzung erzielen.

Experimentell wird diese Vorstellung durch Versuche von Arens gestützt. Bei Untersuchungen über die Solarisation und den Villardeffekt zeigte er, daß von $K_2Cr_2O_7$ um so mehr Ag gelöst wird, je disperser das Ag verteilt ist. Sei S_a die Schwärzung einer unbehandelten Platte, S_b die Schwärzung einer nach gleicher Belichtung in $K_2Cr_2O_7$-Lösung gebadeten Platte, so nimmt $S_a : S_b$ vom aufsteigenden Teil der Schwärzungskurve zum solarisierten Teil hin dauernd ab. In analoger Weise findet Arens beim Villardeffekt, daß da, wo man disperseres Ag annimmt, $K_2Cr_2O_7$ auch wirksamer ist. Bei der Untersuchung des Herscheleffekts verfolgt Arens wieder $S_a : S_b$ von Zeiten kürzerer zu Zeiten längerer Ultrarotbelichtung. Er stellt fest, daß $S_a : S_b$ nicht abnimmt und schließt daraus, daß bestimmt keine Keimvergrößerung stattfindet. Aus den von Arens veröffentlichten Zahlen, die bestätigt werden konnten, geht aber hervor, das $S_a : S_b$ sogar zunimmt. Dies spricht natürlich für eine Keimverkleinerung.

Wie hat man sich nun den Mechanismus des Dispersionsvorganges vorzustellen? Da es sich hier um eine Dispersion von Ag-Teilchen handelt, die innerhalb eines AgBr-Gitters verstreut sind, kann man die Dispersion auf einen Elektronentransport zurückführen. Neutrale Ag-Atome an der Oberfläche eines größeren Ag-Teilchens gehen in Ionenform über, indem sie ihr Elektron abgeben, daß ein vom ursprünglichen Komplex entfernt liegendes Ion zum neutralen Atom macht.

Aus dem Gedankengang geht hervor, daß die Änderungen der Keimgröße, die der Solarisation zugrunde liegen, von anderer Größenordnung sind als die dem Herscheleffekt zugrunde liegenden. Als Solarisation wird lediglich die Vergrößerung von Keimen beobachtet, die bereits eine bestimmte Größe erreicht haben, während für den Herscheleffekt auch die Dispersion kleinerer Teile eine Rolle spielt. Bei der Erklärung der Solarisation kommt man daher mit dem Begriff Keimvergrößerung aus, während man sich für die Erklärung aller den Herscheleffekt berührenden Punkte von dem Mechanismus der zugrunde liegenden Keimverkleinerung eine nähere Vorstellung machen muß. Dies kann erst dann gelingen, wenn man mehr über die verwandten Probleme des latenten Bildes weiß, da jede ad hoc ohne Berücksichtigung der benachbarten Gebiete aufgestellte Hypothese in der Luft schweben würde.

Es soll nunmehr untersucht werden, wie sich das experimentelle Material in die Hypothese einordnen läßt.

Die Form der Aufhellungskurve zeigt, daß es mehr und weniger für die Dispersion geeignete Keime gibt. Die Zahl der für Ultrarot empfindlichen Keime nimmt während der Ultrarotbelichtung ab und so wird die Aufhellungsgeschwindigkeit mit der Belichtungsdauer kleiner. Dies wird leicht verständlich, denn man muß annehmen, daß das Zusammentreten der Keime während der Belichtung nicht immer gleichmäßig erfolgt, sondern von der relativen Lage der freigewordenen Atome abhängig ist.

Wenn wir die an Hand der Befunde an solarisierten Platten aufgestellte Dispersionshypothese auf die Tatsache anwenden, daß mit schwacher Intensität erreichte Schwärzungen nicht aufhellbar sind, kommen wir zu dem Schluß, daß bei Belichtungen mit schwacher Intensität Keime entstehen, die nicht dispergiert werden können. Dies können zunächst besonders widerstandsfähige große Keime sein, oder aber es sind bereits dispers verteilte Keime. Diese

Schlußweise kann für die Erklärung des Schwarzschildeffekts von Bedeutung sein.

Einige Schwierigkeit macht zunächst die Tatsache, daß die direkte Schwärzung nicht aufgehellt wird, während Noddack und Scheffers gezeigt haben, daß die direkte Schwärzung gerade durch die der Solarisation zugrunde liegende Keimvergrößerung bedingt ist. Hier muß man sich vorstellen, daß bei der Solarisation eine Anzahl mehr oder weniger gleich großer Teile zusammentreten, während bei der Ultrarotbelichtung solarisierter Platten von einem großen Teil kleinere abgespalten werden, die zwar groß genug sind, um als selbständige Entwicklungszentren zu wirken, aber gegen den ursprünglichen Teil so klein, daß dessen Größe nicht wesentlich beeinflußt wird.

Der Unterschied zwischen der Oxydationshypothese und der Dispersionshypothese läßt sich folgendermaßen formulieren: In beiden Fällen wird primär von einem ungeladenen Ag ein Elektron abgespalten. Von der Oxydationshypothese wird angenommen, daß dieses Elektron von einem ungeladenen Br aufgenommen wird, während die Dispersionshypothese die Aufnahme durch ein Ag-Ion annimmt.

Bei dieser Betrachtungsweise wird eine gewisse Parallele deutlich mit den photo-elektrischen Versuchen von Gudden und Pohl.(16) Gudden und Pohl finden bei ihren Versuchen, daß durch kurzwelliges Licht Elektronen abgespalten werden (je Quant 1 Elektron), während durch rote bis ultrarote Bestrahlung („Ausleuchtung") die entfernten Elektronen wieder ergänzt werden können. Auch hier ist unklar, wo die Strahlung absorbiert wird, dagegen besteht kein Zweifel darüber, daß es sich um einen Transport von Elektronen handelt.

Zu ganz ähnlichen Vorstellungen gelangte schon vor langer Zeit Lenard bei seinen bekannten Versuchen über die CaS-Phosphore. Kurzwelliges Licht vermag Elektronen aus der Normallage zu entfernen, langwellige Strahlung schickt sie — im Anschluß an einen noch unbekannten Absorptionsakt — in die unerregte Bahn zurück.

Wenn auch vorläufig der exakte Zusammenhang zwischen diesen einzelnen Erscheinungen fehlt, so sind doch gewisse Analogien bereits vorhanden, die den gemachten Hinweis auf eine mögliche Verwandtschaft der genannten Phänomene nahelegten.

Zusammenfassung.

1. Es wird gezeigt, daß bei früheren Versuchen über den Herscheleffekt mit falsch begrenzten Spektralbereichen gearbeitet worden ist. Es werden geeignete Versuchsbedingungen gegeben, unter denen mit reinem, aufhellendem Licht gearbeitet werden kann.

2. Unter diesen Versuchsbedingungen können folgende Eigenschaften photographischer Schichten aufgezeigt werden:

a) Ultrarotbelichtung führt zur Aufhellung von Schwärzungen, die durch schwärzendes Licht, Röntgenstrahlen, α-Strahlen oder durch H_2O_2-Einwirkung entstanden sind. (Eine Ausnahme stellen die in Punkt d) dargestellten Belichtungsbedingungen dar.)

b) Die Aufhellung wird sowohl bei Entwicklung vor dem Fixieren, wie auch bei Entwicklung nach dem Fixieren gefunden, dagegen konnte an AgBr-Emulsionen keine Aufhellung der direkten Schwärzung erzielt werden.

c) Die Stärke der Aufhellung ist unabhängig von der Wellenlänge des schwärzenden Lichts und — bei gleichem $i \cdot t$ (Intensität $\times$ Belichtungszeit) — unabhängig von der Intensität der Ultrarotbelichtung bei Variationen der Intensität im Verhältnis 1 : 75.

d) Die Aufhellungsfähigkeit ist dagegen abhängig von der Intensität der Vorbelichtung. Mit extrem schwacher Intensität erzielte Schwärzungen lassen sich überhaupt nicht aufhellen.

e) Die Empfindlichkeit der Platte für das aufhellende Licht nimmt mit der Dauer der Ultrarotbelichtung ab.

f) Eine Platte, die bereits ein latentes Bild enthält, bleibt in ihrer Empfindlichkeit gegen schwärzendes Licht durch vorangegangene Ultrarotbelichtung unbeeinflußt. Dagegen zeigt eine Platte, die noch kein latentes Bild enthält, eine schwache Verminderung der Empfindlichkeit durch vorangegangene Ultrarotbelichtung.

g) Der in früheren Arbeiten beobachtete Einfluß der Br-Ionen, sowie der Einfluß der von Millochau und Terenin benutzten Farbstoffe wird als Schwärzungshemmung (Desensibilisation) für die in diesen Arbeiten nicht ausgeschaltete schwärzende Komponente des Lichts gedeutet.

h) Mit dem Herscheleffekt nur in mittelbarem Zusammenhang steht folgende Beobachtung: Eine Platte, die in etwa 16 Stunden bis

zu einer bestimmten Schwärzung vorbelichtet wird, ist gegen weitere Schwärzung wesentlich unempfindlicher als eine solche, bei der dieselbe Schwärzung durch eine Belichtung von etwa 1 Sekunde erreicht wurde. Es wird auf die Bedeutung dieses Befundes für die Erklärung des Schwarzschildeffekts hingewiesen.

3. Das experimentelle Material macht die bestehende Oxydationshypothese zur Deutung des Herscheleffekts, die sich für eine Silberverminderung ausspricht, zweifelhaft. Dagegen sprechen folgende Punkte:

a) Durch die $NaNO_2$-Versuche von Lüppo-Cramer schaltet das Br, und durch den Befund an Schumannplatten ein Bestandteil des Bindemittels als Oxydationsmittel aus. Es kann also nicht angegeben werden, welcher Körper hier die Rolle des Oxydationsmittels spielen könnte.

b) Die Befunde an solarisierten Platten lassen sich durch die Oxydationshypothese nicht ungezwungen deuten.

Es ist dagegen betont worden, daß diese gegen die Oxydationshypothese sprechenden Punkte nicht unbedingt zwingend sind, insbesondere deshalb, weil die Rolle des $NaNO_2$ in der Photographie noch nicht hinreichend geklärt erscheinen.

4. Der Oxydationshypothese wird daher eine Arbeitshypothese gegenübergestellt, die den Herscheleffekt als Dispersionsvorgang bei unveränderter Silbermenge auffaßt.

5. Bei dem Vergleich dieser beiden Hypothesen an Hand des neu gewonnenen experimentellen Materials scheint der Dispersionsvorstellung der Vorrang zuzukommen. Allerdings ist der unmittelbarste Beweis, daß die Ag-Menge bei Ultrarotbelichtung konstant bleibt, wegen der Unvollständigkeit der bisher angestellten Versuche nicht erbracht worden.

6. Analoga zu dem Herscheleffekt bei anderen Lichtvorgängen werden erörtert, und es wird auf die mögliche Verwandtschaft der in Betracht kommenden Erscheinungen hingewiesen.

Die beiden vorstehenden Arbeiten wurden in der Zeit von April 1923 bis August 1925 im Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Berlin angefertigt. Ich danke Herrn Professor Dr. Bodenstein dafür, daß mir die Mittel des Instituts für meine Arbeiten zur Verfügung standen.

Meinen verehrten Lehrern, Herrn Prof. Dr. Eggert und Herrn Regierungsrat Dr. Noddack, danke ich für die Anregung zu den vorliegenden Arbeiten, für ihr lebhaftes Interesse, für zahlreiche Ratschläge und Unterstützungen.

Ich danke Herrn Regierungsrat Dr. Noddack dafür, daß es mir durch seine Vermittlung möglich war, in den Institutsferien in der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt meine Versuche fortzusetzen.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft danke ich für die Anschaffung der benötigten Quecksilberlampe.

Der I. G. Farbenindustrie-A.-G. (Agfa), insbesondere Herrn Direktor Dr. Ollendorff, bin ich zu Dank verpflichtet, da mir von dieser Seite in großzügigster Weise das Material für meine photographischen Versuche zur Verfügung gestellt wurde. Ein Teil der Versuche wurden im dortigen Photochem. Laborat. ausgeführt.

Literatur.

1) Athenaeum 1839 no. 621.

2) Zahlreiche Arbeiten in C. R. **25**. 1847.

3) Phot. Mitt. **15**. 116.

4) Phot. Korr. 1909. 383. 399.

5) C. R. **142**. 1407. 1906.

6) Inaugural-Diss. Leipzig 1910. Volmer und Schaum, Zeitschr. f. wiss. Phot. **14**. 1. 1914. Schaum und Langerhanns, Zeitschr. f. wiss. Phot. **23**. 1. 1924.

7) Zeitschr. f. Phys. **23**. 294. 1924.

8) Zeitschr. f. phys. Chem. **114**. 337. 1925.

9) Agfa-Spezial, Agfa-Ultra-Spezial, Agfa-Extra-Rapid, Agfa-Röntgen.

10) Zeitschr. f. wiss. Phot. **12**. 341. 1912.

11) Nach privater Mitteilung ist Herr Dr. Arens mit dieser Deutung einverstanden. Aus gemeinsamen Diskussionen mit Herrn Dr. Arens ergaben sich mancherlei Anregungen, wofür ich ihm an dieser Stelle meinen Dank aussprechen möchte.

12) Idzerda identifiziert den Herscheleffekt mit dem sogen. Rittereffekt (Phot. Korr. 1909. 283). Ritter fand 1801 (Intell.-Bl. d. Erlanger Lit.-Ztg.), daß durch Licht geschwärztes, auf Papier gebrachtes AgCl sich im kurzwelligen Teil des Spektrums weiter schwärzt, sich dagegen im langwelligen Teil aufhellt. Da bei reinen AgCl-Emulsionen überhaupt kein Herscheleffekt zu erhalten war, scheint es sich bei den Ritterschen Versuchen um eine sogen. Photochromie zu handeln. Es liegt zunächst kein zwingender Grund vor, diese mit dem Herscheleffekt zu identifizieren.

13) Zeitschr. f. Phys. **31**. 922. 1925.

14) Berichte der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt 1924; Zeitschr. f. Phys. **20**. 109. 1923.

15) Ztschr. f. phys. Chem. **114**. 337. 1925.

16) Vgl. das Referat von Gudden, Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften III.

17) Die Agfa-Platten Reproduktion und Tiefdruck führen neuerdings die Namen: Phototechnische Platten A und B.

Zur Kenntnis des Reifungsprozesses.

(Sechste Mitteilung.)

Von

Lüppo-Cramer.

In einer vorhergehenden Mitteilung (1) wurde ausgeführt, daß die Art des Bromsalzes, ob Bromkalium oder Bromammonium, bei der Reifung eine nicht unerhebliche Rolle spielt.

Wenn nun anstatt des Bromkaliums eine titrimetrisch genau bestimmte äquivalente Menge von Bromkadmium bei der Herstellung einer ammoniakfreien 3 % AgJ enthaltenden Positivemulsion benutzt wurde, so resultierte eine ganz abnorm geringe Empfindlichkeit. Bei Vergleichen unter Eder-Hechtskalen mit willkürlicher Lichtquelle zeigte die KBr-Emulsion 76°, die mit $CdBr_2$ hergestellte nur 28°. Bei variierender Belichtung zeigte sich die KBr-Platte etwa 80 mal höher empfindlich als die mit $CdBr_2$ entstandene.

Die mikroskopische, ja schon die bloße makroskopische Betrachtung klärt über die abweichende Wirkung des Kadmiumbromids auf: die Emulsion hat ein außerordentlich feines Korn gegenüber der mit Bromkalium erhaltenen; sie ist (auch als fertige Platte) gelblich durchscheinend gegenüber der blaugrauen mit Bromkalium oder Bromammonium hergestellten. Offenbar bildet das Kadmiumsalz unter den im Emulsionsprozeß herrschenden Bedingungen, wenn überhaupt, so doch nur in geringem Maße ein lösliches Komplexsalz mit dem Bromsilber und ein erhebliches Kornwachstum kann daher nicht eintreten. Auch das fertig entwickelte Bild der mit Kadmiumbromid hergestellten Emulsion wies in seinem stark braun nuancierten Silberniederschlag gegenüber dem schwarzen bei der KBr-Emulsion auf die Feinkörnigkeit des Bromsilbers hin.

Besonders lehrreich war auch der Vergleich bei kornlosen Emulsionen. Hier schien zunächst keinerlei Unterschied in der Wirkung der Bromsalze des Kaliums und des Kadmiums zu bestehen, denn es trat bei längerer Erwärmung weder ein Unterschied in der Empfindlichkeit, noch in der Korngröße auf. Als aber in beiden Fällen ein Bromsalzüberschuß in natürlich wieder äquivalenten Mengen genommen wurde, trat sofort auch hier der bei den zuerst gekennzeichneten Emulsionen große Unterschied in Kornwachstum und Empfindlichkeit auf. Bei der mittelempfindlichen Emulsion war zwar auch kein erheblicher Überschuß der Bromsalze verwendet worden, aber bei den Emulsionen mit Bromkalium war dadurch ein beträchtliches Kornwachstum zustandegekommen, daß der Silbereinlauf eine halbe Stunde gedauert hatte(2), während bei den kornlosen Emulsionen die Silbersalzgelatine in die Bromidgelatine in einem Gusse zugegeben worden war. In diesem Falle konnte das Bromkalium seine Überlegenheit gegenüber dem Kadmiumsalze nur dann hervortreten lassen, wenn die nachträgliche Reifung in Gegenwart eines erheblichen Bromsalzüberschusses stattfand. Ähnlich wie Bromkadmium verhielt sich auch das Bromzink. Schon Eder und Pizzighelli(3) stellten fest, daß unter den Chloriden die des Zinks und des Kadmiums bei Chlorsilberemulsionen die geringste Empfindlichkeit geben.

Jedenfalls scheint aus diesen Versuchen hervorzugehen, daß der Unterschied in der Wirkungsweise verschiedener Bromsalze bei der Emulgierung wenigstens in der Hauptsache auf die verschiedene Löslichkeit des Bromsilbers in den betreffenden Bromsalzlösungen zurückzuführen ist.

Es sei hier auch erwähnt, daß auch die Art des Silbersalzes von großer Bedeutung ist. In den ersten Kriegsjahren trat in Deutschland vorübergehend ein Mangel an Salpetersäure ein. Es wurde daher zeitweilig kein Silbernitrat freigegeben und man mußte sich in der Trockenplattenfabrikation mit Silbersulfat behelfen. Silbersulfat ist in Wasser sehr schwer löslich, man konnte Bromsilberemulsionen daher nur mittels seiner ammoniakalischen Lösung herstellen. Hierbei traten allerhand Schwierigkeiten auf, die allerdings möglicherweise auf Verunreinigungen des nicht umkristallisierbaren Silbersulfates zurückzuführen waren. Doch ist es nicht unwahrscheinlich, daß auch hier die Verschiedenheit des Anions der Silbersalze eine Rolle mitgespielt hat. Wurde doch auch bei bestimmten höher konzentrierten Emulsionen beobachtet, daß Koagulationen der Gelatine eintraten, wenn Silbersulfat verwendet wurde.

T. Slater Price (4) weist im Anschlusse an die grundlegenden Arbeiten von Tammann darauf hin, daß im Bromsilber der Emulsionen wohl immer Bromsalze eingeschlossen seien. Er sagt: „Die Empfindlichkeit wird abhängen von der Menge des eingeschlossenen Bromkaliums, und da der Kombinationsradius des Kaliums stark von dem des Silbers abweicht, wird das Gitter gestört und leichter von der Lichtwirkung zersetzt. Die sensibilisierende Wirkung eines kleinen Quantums von KBr wird daher nach dieser Theorie sehr groß sein. Wird andererseits Bromnatrium benutzt, so wird die Empfindlichkeit geringer sein, da das Gitter des Bromsilbers nicht gestört wird und dies stimmt mit dem überein, was aus der Emulsionsbereitung bekannt sein soll."

Veranlaßt durch diese Ausführungen von Slater Price stellte ich Emulsionen mit verschiedenen andern Bromsalzen unter denselben Bedingungen her, wie sie bei den oben beschriebenen Versuchen mit Kadmiumbromid innegehalten wurden. In der Tat lieferten die ersten Versuche mit Bromnatrium entsprechend der Angabe des englischen Forschers eine beträchtlich geringere Empfindlichkeit als die Bromkaliumemulsionen. Dies bestätigte sich weiterhin aber nur dann, wenn ein handelsübliches Bromnatrium im guten Glauben auf seine Reinheit angewendet wurde. Wurde die Lösung des Bromnatriums genau titrimetrisch auf die Äquivalenz mit dem Bromkalium eingestellt, so traten keine Empfindlichkeitsdifferenzen mehr auf. Das, was nach Slater Prices Angabe „aus der Emulsionsbereitung bekannt sein soll", bezieht sich daher

möglicherweise auch nur auf handelsübliche Präparate, die, wenn sie auch nicht im eigentlichen chemischen Sinne „unrein“ gewesen zu sein brauchen, doch oft einen verschiedenen Wassergehalt zeigen und so das Äquivalenzverhältnis wesentlich beeinflussen können. Diese Fehlerquelle tritt natürlich besonders leicht dann auf, wenn es sich um stark hygroskopische Salze handelt, wie beim Lithiumbromid. Trotz genauester Einstellung des Lithiumbromides auf seinen Bromgehalt nach erfolgter Lösung erhielt ich indessen mit diesem Bromid erhebliche Schleier von 0,5—0,7, und es ist mir nicht gelungen, hierbei etwaige Fehlerquellen aufzudecken. Diese Schleierbildung ist aber nur die Folge einer beschleunigten Reifung, denn sie blieb bei verminderter Digestionszeit aus. Barium-, Strontium- und Magnesiumbromid zeigten im Verlaufe ihrer Schwärzungskurve keine größeren Abweichungen von der des Bromkaliums, als sie innerhalb der Fehlerquellen des Emulsionsprozesses liegen.

Mit diesen Ausführungen soll aber nicht gesagt sein, daß ich die theoretischen Erörterungen von Slater Price für unberechtigt halte. Mein Hinweis auf eine Fehlerquelle bei derartigen Vergleichen wird aber vielleicht für spätere Nachprüfungen der Frage nützlich sein können. Übrigens fügt Slater Price seinen oben wiedergegebenen Ausführungen noch folgenden Passus hinzu:

„Diese Theorie erwähne ich, weil sie einen neuen Gesichtspunkt aufstellt und nicht, weil sie etwa viel Wahrscheinlichkeit für sich hätte. Es soll aber erwähnt werden, daß der Gedanke, die Störung des Kristallgitters erhöhe die Empfindlichkeit der Emulsionen, schon früher geäußert worden ist, um die Tatsache zu erklären, daß die Zufügung eines kleinen Prozentsatzes an Jodid zum Bromid notwendig ist, um eine sehr hochempfindliche Emulsion zu erzeugen.“

Eine große Störung des Reifungsprozesses verursachen Bleisalze. Fügt man bei der Mischung einer der oben bei den Versuchen mit Kadmiumbromid erwähnten Siedeemulsionen zu der Lösung des Silbersalzes 10 % Bleinitrat hinzu, so entsteht eine ungewöhnlich hochdisperse, gelblich durchscheinende Emulsion, die weiter keine Kornvergrößerung erkennen läßt, und die nach gleicher Reifungsdauer nur etwa den hundertsten Teil der Empfindlichkeit der ohne Bleizusatz hergestellten Parallelemulsion besitzt. Auch bei Beschränkung des Bleizusatzes auf 1 % war die Platte um 16° E.-H. weniger empfindlich als die Kontrollplatte. Auch bei diesen Emulsionen ist das entwickelte Silber stark nach Braun

nuanciert. Offenbar spielen hier auch Vorgänge mit, wie sie bei den Versuchen mit Kadmiumbromid beschrieben wurden: einerseits die Verhinderung des Kornwachstums infolge der Mischkristallbildung bzw. Komplexbildung von Silberhaloid und Bleisalz, andererseits aber auch die photochemische Wirkung des Bleibromids, die schon Niepce de St. Victor um 1850 bekannt war und die von den alten Photochromisten benutzt wurde, um ihre Bilder lichtbeständig zu machen. (5)

Für die Beurteilung des Einflusses von Kristalleinschlüssen aut das Kristallwachstum des Bromsilbers gibt auch eine Abhandlung von F. Sekera, „Kolloidchemie und Radiumforschung“, (6) wertvolle Hinweise. Sekera berichtet a. a. O. über sehr wichtige Adsorptionsprobleme in der Radiochemie. Der Radiochemiker verfügt im allgemeinen nur über äußerst geringe Mengen seiner seltenen Stoffe und um diese kleinen Mengen aus einer Lösung zu konzentrieren, benutzt er das „Mitreißen“ dieser Substanzen durch Niederschläge. Dieser Adsorptionsvorgang ist der Vorläufer von innigeren Vereinigungen, und nach Sekera spielen die Einlagerungsverhältnisse der adsorbierten Substanzen in das Raumgitter des Adsorbens eine große Rolle. Der Forscher sagt a. a. O., S. 152:

„Ist nun einmal das Adsorbendum in das Raumgitter des Adsorbens aufgenommen, so kommt es darauf an, ob dadurch eine Störung der Kristallstruktur bedingt ist oder nicht. Isotope und isomorphe Körper bedingen eine solche Störung nicht; der Kristall wächst ungehindert weiter und schließt dabei das Adsorbendum in sein Raumgitter ein (feste Lösung). Die Ausfällung von ThB durch einen Pb-Niederschlag stellt einen solchen Fall dar. Anders verhält sich die Sache, wenn das Adsorbendum mit dem Adsorbens in keiner kristallographischen Beziehung steht. (Beispielsweise bei der Adsorption von ThB durch einen AgCl-Niederschlag.) Das regulär kristallisierende AgCl vermag ThB, dessen Chlorid analog dem Bleichlorid rhombisch kristallisiert, nicht in das Raumgitter dauernd aufzunehmen. An der Oberfläche werden wohl die Lücken im Kristallgitter auch vom ThB ausgefüllt, aber dieser Fremdkörper stört das Gittersystem, so daß ein Wachstum des Kristalls unmöglich wird.“

Man erinnere sich in diesem Zusammenhange auch des störenden Einflusses von Farbstoffen auf die Kristallisation des Chlorsilbers, wie er besonders eingehend von W. Reinders (7) studiert wurde, sowie der Ausführungen in der dritten Mitteilung dieser Serie. (8)

Vor kurzem haben W. D. Baldsiefen, V. B. Sease und F. F. Renwick (9) eine außerordentlich wichtige Arbeit über die Rolle des Jodsilbers in den Bromsilberemulsionen veröffentlicht. Die genannten Forscher bringen überzeugendes experimentelles Material für die unerwartete Erkenntnis, daß getrennt emulgiertes Jodsilber noch mit fertig gebildetem Bromsilber reagieren kann. Allerdings geht diese Tatsache auch schon aus einer älteren Beobachtung von J. M. Eder (10) hervor, der mehrfach das Auftreten zweier spektraler Maxima bei derartig gemischten Jod- und Bromsilberemulsionen feststellte. Dabei trat anfänglich ein Empfindlichkeitsverlust gegenüber dem reinen Bromsilber ein, worauf bei weiterer Reifung aber eine Empfindlichkeitszunahme mit einem geschlossenen spektralen Bande auftrat.

Baldsiefen, Sease und Renwick bereiteten eine reine Jodsilberemulsion, deren Rezept sie bekannt geben und die eine ziemlich stark variierende Korngröße ergab, die sie nach ihrem in einer früheren Mitteilung an dieser Stelle von mir geschilderten Sedimentationsverfahren in Einzelteile von verschiedener Korngröße zerlegten. Von solchen Jodsilberemulsionen ließen sie nun jeweils ein Quantum während der Bildung einer Bromsilberemulsion von Anfang an zugegen sein und fanden dann, daß die entstehenden Bromjodsilberemulsionen sich weder voneinander, noch von einer mit der äquivalenten Jodkaliummenge hergestellten Emulsion unterschieden, daß es überhaupt nur auf die Quantität des Jodsilbers und gar nicht auf dessen Korngröße ankam. Die Forscher nahmen zuerst an, daß während der Emulgierung die größeren Jodsilberteilchen, die nach ihren Mikrophotogrammen ausgeprägte Kristallstruktur erkennen lassen, durch das Bromsalz zu kleineren Teilchen peptisiert worden seien, sie konnten aber hiervon nichts entdecken. Wenn man indessen zu einer fertigen Bromsilberemulsion das Jodsilber zufügte, so fand ein Empfindlichkeitsverlust statt, was ja in Übereinstimmung mit der oben wiedergegebenen Beobachtung von Eder stehen würde.

Baldsiefen, Sease und Renwick schreiben: „Wir müssen also schließen, daß, wenn emulgiertes Jodsilber zu einer frisch hergestellten Bromsilberemulsion zugefügt wird, die letztere imstande ist, die Jodsilberkörner zu peptisieren und mit ihnen gemischte Jodbromsilberkörner zu bilden. Diese Peptisation ist, wie wir gesehen haben, nicht dem überschüssigen Alkalibromid zuzuschreiben und das angegebene Resultat, bei dem das Jodid der fertigen Emulsion

zugegeben worden war, weist darauf hin, daß während des Reifungsprozesses diese peptisierende Wirkung rasch zerstört wird."

„Diese Ergebnisse und Schlußfolgerungen haben eine wichtige Bedeutung für die Theorie des Emulsionsprozesses und werden zweifellos noch eingehende Untersuchung erfahren müssen, um angenommen zu werden, aber wir möchten doch die Aufmerksamkeit darauf lenken wegen ihrer allgemeineren wissenschaftlichen Bedeutung, da wir keinen andern Fall kennen, in dem die Oberflächenkräfte neu gebildeter Partikel groß genug befunden worden wären, um eine andere feste Suspension zu peptisieren."

Bezüglich der vielen interessanten Einzelheiten der Arbeit von Baldsiefen, Sease und Renwick möchte ich auf das Original verweisen. Erwähnt möge aber noch werden, daß die Autoren ihrer Abhandlung eine ausführliche Literaturzusammenstellung über die bisherigen Untersuchungen auf diesem Gebiete vorausschicken. Aus dieser ist besonders interessant eine schon 1885 von A. L. Henderson veröffentlichte Zusammenstellung aller möglichen Varianten in der Art der Jodsilberbildung innerhalb einer Bromsilberemulsion und als erster Fall wird sogar schon die früher erwähnte Möglichkeit aufgezählt, daß man zuerst das Jodsilber und dann erst das Bromsilber erzeugen kann.

Anschließend an den Vortrag, den Renwick in der Royal Photographic Society am 19. Januar 1926 über die in Gemeinschaft mit Baldsiefen und Sease ausgeführte Arbeit hielt, fand eine rege Diskussion statt, an der sich u. a. T. Slater Price lebhaft beteiligte. Dieser Forscher brachte besonders die Vermutung zum Ausdruck, daß es sich bei jenen Versuchen weniger um eine Peptisierung des Jodsilbers durch das Bromsilber, sondern um einen Einfluß der Bromionen des überschüssigen Alkalibromides gehandelt haben müsse.

Renwick hat weitere Mitteilungen in Aussicht gestellt, denen man mit Spannung entgegensehen muß. Wenn sich die Auffassung von Baldsiefen, Sease und Renwick weiter bewährt, so sind manche bisher anerkannte Vorstellungen über die Rolle des Jodsilbers in den photographischen Emulsionen zu revidieren.

Literatur.

1) Diese Zeitschr. **23.** 290. 1925.
2) Diese Zeitschr. **23.** 112 u. f. 1925.
3) Eders Handb. III. 5. Aufl. S. 719. Halle 1903.
4) Photogr. Journ. 1925. S. 303.
5) W. Zenker, Lehrb. d. Photochromie, Neuausgabe von B. Schwalbe, Braunschweig 1900. S. 70.
6) Kolloid-Zeitschr. **27.** 145. 1920.
7) Zeitschr. physikal. Chem. **57** (6). 677.
8) Diese Zeitschr. **23.** 137. 1925.
9) Photogr. Journ. 1926. S. 163.
10) Eders Handb. **III.** S. 117 u. 145.

(Eingegangen am 25. August 1926.)

Ein Papierschwärzungsmesser.

Von

Chr. Winther und E. H. Mynster.

Mit 5 Figuren im Text.

(Aus dem photochemisch-photographischen Laboratorium der Technischen Hochschule zu Kopenhagen.)

Die neueste Entwicklung der wissenschaftlichen Photographie hat bekanntlich die Schwärzungsmessung der photographischen Papiere in den Vordergrund des Interesses gerückt. Infolgedessen ist eine Anzahl von Instrumenten für diesen Zweck vorgeschlagen worden, und eine noch viel größere Anzahl von Instrumenten, die noch nicht beschrieben sind, wird vermutlich in den verschiedenen Laboratorien verwendet. Voraussichtlich wird aus dieser Mannigfaltigkeit nach und nach, je nach den verschiedenen Zwecken, eine kleine Anzahl von bewährten Typen auskristallisieren, und von diesem Gesichtspunkte aus dürfte es zulässig sein, auch ein Meßinstrument zu beschreiben, das seit einer Reihe von Jahren beim hiesigen wissenschaftlich-photographischen Praktikum gute Dienste

geleistet hat und auch für genauere Messungen sehr brauchbar erscheint. Das Instrument ist neulich, auf Grund der inzwischen gemachten Erfahrungen, neukonstruiert worden und die folgende Beschreibung bezieht sich auf diese neue Form.

Das Prinzip des Instrumentes ist schon mehrfach benutzt worden. Es beruht auf der Vergleichung der zu messenden Schwärzung mit derjenigen eines Goldbergkeiles. In Fig. 1 ist das Instrument in wagerechtem Schnitt dargestellt worden, während Fig. 2 sein Äußeres zeigt.

Fig. 1.

A ist eine Halbwattlampe in Opalglas, *C* eine Grauplatte, z. B. eine gleichmäßig belichtete und entwickelte Trockenplatte, *D* eine Opalglasscheibe, die dicht hinter dem Goldbergkeil *E* liegt. Der Keil läßt sich mittelst der Zahnstange *I* und des Knopfes *H* auf- und abbewegen. Auf der Zahnstange *I* ist eine Millimeterteilung eingeschnitten. *F* ist ein Doppelprisma. Die eine Hypotenusenfläche ist versilbert worden, und die Belegung auf dem mittleren Drittel in einem senkrechten Streifen entfernt worden.

B ist eine weiß reflektierende Fläche. Als solche benutzen wir mit großem Vorteil einen belegten Glasspiegel, dessen nicht belegte vordere Fläche gerade so stark matt geschliffen wurde, daß die spiegelnde Reflexion eben verschwunden ist. Die diffuse Reflexion ist dann innerhalb eines gewissen Winkels weit stärker als von einer

der gewöhnlich verwendeten reflektierenden Flächen. Die Messung der Reflexion wird am Schluß dieser Abhandlung beschrieben.

G ist ein Ausschnitt an der Wand des Kastens, hinter welchem ein Streifen (2,5 cm Breite) des zu messenden Papieres von oben her eingeschoben wird. Das Papier wird durch Friktion von den beiden Trommeln *K* auf- und abgeführt. *L* ist eine eingeteilte

Fig. 2.

Trommel, die auf der gleichen Achse wie die beiden *K* sitzt und mittelst des Drahtes *n* abgelesen wird. *M* ist ein Okular. Die Ablesung der beiden Skalen wird dadurch ermöglicht, daß der Deckel des Lampengehäuses um die linke Kante drehbar angeordnet ist. Wenn dieser Deckel, der innen blank vernickelt ist, geöffnet wird, liefert die Lampe genügend reflektiertes Licht für die Ablesungen. Im Gesichtsfeld sieht man rechts und links einen Teil des Graukeils, dazwischen einen Teil des zu messenden Papieres. Quer über die Mitte des Gesichtsfeldes geht ein dünner Faden, der

dicht vor dem Prisma ausgespannt ist, und die Messung bezieht sich auf Gleichheit der Schwärzung an dieser Stelle.

Wenn es sich darum handelt, die Schwärzungskurve eines Kopiepapieres aufzunehmen, wird gewöhnlich zunächst eine Kopie unter einem Graukeil mit bekannter Keilkonstante verfertigt, aus dieser Kopie ein Streifen von 2,5 cm Breite ausgeschnitten und im Instrumente durchgemessen, wobei der Streifen derart eingesetzt wird, daß die Schwärzung von oben nach unten verläuft, entgegen derjenigen des Graukeiles. Ein unbelichtetes, ausfixiertes Stück desselben Papieres ergibt nachher den Nullpunkt der Schwärzung.

In dieser Weise wurden z. B. die folgenden Werte erhalten. Auf dem Graukeile, nach welchem die zu messende Kopie gemacht wird, befindet sich eine Reihe von Marken, zwischen welchen die Schwärzung um je 0,25 ansteigt. Bei der Messung des Papierkeiles wird gewöhnlich auf diese Marken oder, bei besonders steiler Gradation, auch in der Mitte zwischen denselben eingestellt.

Tabelle 1 enthält: 1. Die Nummer der Marken I—VII sowie des unbelichteten Papieres (0). 2. Die Mittelwerte aus je zehn aufeinander folgenden Ablesungen. 3. Die mittleren Fehler des Mittelwertes. 4. Die Differenzen gegen das unbelichtete Papier. 5. Die daraus berechneten Schwärzungen. Die Keilkonstante war 0,22. 6. Die mittleren Fehler der Schwärzungen. 7. Die prozentische Unsicherheit der Schwärzungswerte.

Tabelle 1.

Marke 1	2	3	4	5	6	7
I	2,07	0,009	0,21	0,05	0,005	10
II	2,67	0,009	0,81	0,18	0,005	2,6
III	4,05	0,013	2,19	0,48	0,006	1,2
IV	6,42	0,026	4,56	1,00	0,009	0,9
V	8,34	0,033	6,48	1,43	0,011	0,7
VI	8,93	0,018	7,07	1,56	0,006	0,4
VII	8,90	0,016	7,04	1,55	0,006	0,4
0	1,86	0,013	—	—	—	—

Tabelle 2 zeigt die Vergleichung zweier unabhängiger Messungsreihen an einem anderen Papier. In jeder Reihe wurden bei jeder Marke vier Einstellungen gemacht.

Tabelle 2.

Marke	1	2	Prozentischer Unterschied
I	0	0	0
II	0	0,03	100
III	0,08	0,09	12
IV	0,23	0,25	8
V	0,45	0,465	3,3
VI	0,73	0,75	2,7
VII	1,16	1,19	2,6
VIII	1,64	1,64	0

Die Genauigkeit scheint hiernach im allgemeinen genügend groß zu sein. Um auch der absoluten Werte sicher zu sein, haben wir einen Papierkeil teils mit unserem Instrument, teils mit dem Polarisationsphotometer von Martens in der Anordnung von Goldberg[1]) gemessen, wobei das Papier in beiden Fällen mit der gleichen Lampe beleuchtet wurde. Für jede Marke auf dem Papierkeil wurden in jeder Messungsreihe 6 Ablesungen gemacht.

Schwärzungen nach Goldberg	Schwärzungen nach W. und M.
0,03	0,04
0,04	0,06
0,09	0,12
0,24	0,22
0,52	0,53
0,94	0,95
1,29	1,33
1,46	1,50

Das neue Instrument ergibt also offenbar keine systematischen Fehler. Dabei ist es übersichtlicher im Bau und einfacher in der Konstruktion als die verschiedenen Instrumente, welche ein Polarisationsphotometer verwenden, und möchte sich deshalb besonders für das Praktikum empfehlen.

Die Reflexion des oben genannten mattierten Spiegels wurde mit einem Instrument gemessen, das in Fig. 3 in wagerechtem Schnitt dargestellt ist, während Fig. 4 das Äußere desselben darstellt.

Auf den Halbkreis *SS*, in dessen Zentrum die Mitte der reflektierenden Fläche *R* liegt, wird ein Film ausgespannt. Die Lampe *L* sendet durch zwei feine Löcher (sowie einem Loch im Film) ein sehr

[1]) „Der Aufbau des photographischen Bildes". I. Teil. 2. Aufl. 1925. S. 64.

dünnes Lichtbündel zu *R*, wovon das Licht auf den Film reflektiert wird. Auf den gleichen Film wurden durch Abdeckung der oberen

Fig. 3.

oder unteren Hälfte zwei Aufnahmen gemacht, wobei einmal ein Stück weißes Papier, das andere Mal der mattierte Spiegel als re-

Fig. 4.

flektierende Fläche benutzt wurde. Außerdem wurde auf den gleichen Film ein Graukeil einkopiert, um die Schwärzungen in relative Lichtmengen umrechnen zu können. Das Ergebnis wird in Fig. 5

gezeigt. Die untere Figur ist mit polaren Koordinaten gezeichnet. In der oberen Figur sind die Reflexionswinkel als Abszissen verwendet. Beide Figuren zeigen, daß der mattierte Spiegel innerhalb

Fig. 5.

eines Winkels von etwa 40° eine sehr gleichmäßige Reflexion ergibt, die weit stärker ist als diejenige des weißen Papieres. Der mattierte Spiegel dürfte sich folglich als reflektierende Fläche für viele photometrische Zwecke empfehlen.

Kopenhagen, September 1926.

(Eingegangen 4. September 1926.)

Ein Beitrag zur Frage über die Lichtverteilung bei zwei absorbierenden Medien und über die Intensitätsauffassung in der Photochemie.

Von

J. Plotnikow.

Die Frage nach der Lichtverteilung zwischen zwei oder mehreren lichtabsorbierenden Komponenten ist für die photochemische Forschung von grundlegender Bedeutung, denn erst nach ihrer befriedigenden Lösung wird es möglich sein, die komplizierteren Lichtreaktionen, bei denen mehrere Komponenten, die gleichzeitig das einwirkende Licht absorbieren, auftreten, quantitativ zu untersuchen. Mit derartigen Fällen hat man in der Praxis viel zu tun, besonders bei pflanzenphysiologischen Untersuchungen, bei technischen Reaktionen, bei photochemischen Katalysen, Sensibilisierung der photographischen Platten und Farbenphotographie. Da aber hierüber keine Einigkeit bei den Forschern herrscht, so ist meines Erachtens jeder Beitrag, der zur Klärung dieser Frage beiträgt, von Wichtigkeit, und deshalb möchte ich auch meinen Standpunkt dazu bekanntgeben. Der Einfachheit halber nehmen wir zwei lichtabsorbierende Komponenten an. Bezeichnen wir mit i_1 und i_2 die Lichtabsorptionskonstanten, mit c_1 und c_2 die Konzentrationen und mit p die Schichtdicke der beiden lichtabsorbierenden Komponenten, so ist die Lichtabsorption jeder von diesen Komponenten einzeln nach dem Beerschen Gesetze gleich $a_1 = J[1 - e^{-i_1 p c_1}]$ und $a_2 = J[1 - e^{i_2 p c_2}]$.

Die Mischung der beiden Komponenten wird nicht die Summe $a_1 + a_2$, sondern eine andere Gesamtabsorption, nämlich $A = J [1 - e^{-i_1 p c_1 - i_2 p c_2}]$ ergeben.

Nun entsteht die Frage, wie wird sich das absorbierte Licht auf beide Komponenten im Gemische verteilen? Bezeichnen wir die Absorption der einzelnen Komponenten im Gemische durch A_1 und A_2. Die bisherige Meinung war die, daß man A im Verhältnis zu $\frac{i_1 c_1}{i_1 c_1 + i_2 c_2}$ bzw. $\frac{i_2 c_2}{i_1 c_1 + i_2 c_2}$ teilt, d. h. daß für die erste Kompo-

nente die Absorption $A_1 = J \frac{i_1 c_1}{i_1 c_1 + i_2 c_2} [1 - e^{-i_1 p c_1 - i_2 p c_2}]$ und für die zweite $A_2 = J \frac{i_2 c_2}{i_1 c_1 + i_2 c_2} [1 - e^{-i_1 p c_1 - i_2 c_2 p}]$ sein wird.

Das ist aber eine willkürliche Annahme, obgleich Langedijk[1]) sie experimentell und theoretisch zu bekräftigen versucht. Seine Experimente sind bei weitem nicht einwandfrei und werden von mir nachgeprüft, und seine theoretische Ableitung ist rein spekulativ, und man kann an einigen Spezialfällen zeigen, daß diese Formel zu unmöglichen Resultaten führen muß.

Spezialfall I: Die beiden Komponenten absorbieren das Licht enorm stark; in Wirklichkeit heißt das, daß wir $i_1 = i_2 = \infty$ nehmen können. In diesem Fall erhält man für die Teilabsorptionen einen unbestimmten Ausdruck, nämlich $A_1 = A_2 = \frac{\infty}{\infty}$, der praktisch keinen reellen Sinn hat.

Spezialfall II: $i_1 = \infty$ und i_2 — sehr klein. Dann erhalten wir wieder denselben sinnlosen Ausdruck $A_1 = \frac{\infty}{\infty}$.

Spezialfall III: $i_2 = \infty$ und i_2 — klein; dann erhalten wir für $A_1 = 0$, was auch keinen Sinn hat, denn, mag die Absorption auch sehr klein sein, so können wir, falls die Komponente sehr photoaktiv ist, wie es bei der Photokatalyse stets der Fall ist, auch bei sehr schwacher Absorption und sehr kleinen Konzentrationen meßbare, mitunter starke photochemische Wirkung erhalten. Dies alles hat mich zur Überzeugung gebracht, daß diese Formel nicht die richtige sein kann, wenn sie auch in bestimmten Absorptionsgebieten im Bereich der Versuchsfehler mit dem Experiment übereinstimmende Resultate ergeben kann. Es mußte ein anderer Weg zur Lösung des Problems eingeschlagen werden. Als Basis dafür habe ich den Gedanken gefaßt, daß die Gesamtabsorption A_1 im Verhältnis der Absorption der einzelnen Komponenten a_1 und a_2 zu der Summe ihrer Absorptionen $a_1 + \alpha_2$ zu nehmen ist, d. h. daß $A_1 = \frac{a_1}{a_1 + a_2} A$ und $A_2 = \frac{a_2}{a_1 + a_2} A$ sein müssen, oder in voller Form geschrieben:

$$A_1 = J \frac{[1 - e^{-i_1 p c_1}]}{[2 - e^{-i_1 p c_1} - e^{-i_2 p c_2}]} [1 - e^{-i_1 p c_1 - i_2 p c_2}] \text{ und}$$

$$A_2 = J \frac{[1 - e^{-i_2 p c_2}]}{[2 - e^{-i_1 p c_1} - e^{-i_2 p c_2}]} [1 - e^{-i_1 p c_1 - i_2 p c_2}].$$

---

[1]) S. Langedijk, Rec. Trav. chim. d. Pays-Bas **44**. 173. 933. 1925.

Versuchen wir an diesen Formeln die oben angeführten speziellen Fälle nachzuprüfen.

I. $i_1 = i_2 = \infty$; dann erhält man für $A_1 = A_2 = \frac{1}{2}$; was heißt das? Das heißt, daß wenn beide Absorptionen sehr groß sind, sich die Unterschiede ihrer absoluten Werte so ausgleichen, daß wir praktisch eine gleiche Verteilung der Absorption auf beide Komponenten bekommen, was nichts Unnatürliches darstellt.

II. $i_1 = \infty$ und i_2 — klein; dann erhalten wir für $A_1 = \frac{J}{[2 - e^{-i_2 p c_2}]}$ oder, falls i_2 sehr klein ist, nach der Reihenentwicklung $A_1 = \frac{J}{1 + i_2 p c_2}$ und für $A_2 = J \frac{[1 - e^{-i_2 c_2 p}]}{[2 - e^{-i_2 c_2 p}]}$, also ganz reelle Werte.

III. $i_2 = \infty$ und i_1 — sehr klein, dann erhalten wir für $A_1 = J \frac{i_1 p c_1}{1 + i_1 p c_1}$ und für $A_2 = J \frac{1}{1 + i_1 p c_1}$ wieder ganz reelle Werte.

Das Experiment muß entscheiden, inwiefern diese Formeln richtig sich erweisen werden oder muß noch eine andere Lösung gesucht werden. Die nähere Betrachtung dieser Formel ergibt uns noch, daß in gewissen Bereichen der Absorption ihre Werte von denen nach der üblichen Formel berechneten sich wenig unterscheiden werden, was natürlich nicht zu Mißverständnissen führen darf.

Zum Schluß möchte ich noch auf eine Frage eingehen, die schon zu Mißverständnissen geführt hat, nämlich auf die Intensitätsauffassung in der Photochemie und speziell auf die Deutung des Vorlesungsversuchs von Lasareff.[1] Bekanntlich war das Absorptionsgesetz von Grotthuss in Vergessenheit geraten und deshalb war es verständlich, daß man das zu damaligen Zeiten schon bekannte Massenwirkungsgesetz für die Lichtreaktionen anzuwenden versucht hatte, dessen Formeln bekanntlich in bestimmtem Absorptionsbereiche mit den Formeln, die aus dem Absorptionsgesetz abgeleitet sind, zusammenfallen, was auch irrtümlicherweise als Bestätigung dieser Auffassung betrachtet wurde.[2] Als van't Hoff, der tiefdenkende Experimentator, erkannte, daß bei Lichtreaktionen nur die absorbierte Energie der ausschlaggebende Faktor sein muß, war dem Grotthussschen Gesetze das quantitative Gewand gegeben und der Intensitätsauffassung in der Photochemie kein Platz mehr übrig geblieben. Lasareff hatte vor etwa 20 Jahren zwei schöne

[1]) P. Lazareff, Ann. d. Phys. 24. 661. 1907.

[2]) J. Plotnikow, Lehrb. d. allgem. Photoch. 1920, S. 147.

Vorlesungsversuche für die beiden Gesetze gegeben, die bisher bei keinem Photochemiker Anlaß zum Zweifeln gegeben hatten. Denn auch der mögliche Einwand, daß die Lichtintensität, ähnlich dem Potential bei der Elektrolyse, eine spezifische photochemische Wirkung ausüben könnte, wird durch den zweiten Versuch behoben, denn sonst könnten die Produkte $J_1 t_1$ und $J_2 t_2$ nicht gleich sein. Eben dieser innere tiefe Sinn und Bedeutung dieses Versuchs für die damalige Zeit der Kristallisierung der Grundgesetze ist manchen Forschern[1]) der Neuzeit entgangen und hat sie auch zu falschen Schlußfolgerungen geführt.

[1]) Vgl. S. Langedijk, a. a. O. und Zeitschr. f. phys. Chem. **120**. 301. 1926; Trans. Faraday Soc. **21**. 524. 643. 1926: nach dem Kongreß beim Druck eingeschoben! R. Wegscheider, Rec. d. Trav. chim. d. Pays-Bas **44**. 1118. 1925.

Zagreb, Physiko-chem. Institut der Technischen Fakultät der Königl. Universität, 7. Oktober 1926.

Eingegangen am 10. Oktober 1926.

Bücherbesprechung.

Handbuch der physikalischen Optik. Herausgegeben von E. Gehrcke. Band I, erste Hälfte. 470 S. mit 223 Abb. im Text. Leipzig 1926, J. A. Barth. M. 40.—.

Bei den Vorarbeiten zur 3. Auflage von Winkelmanns „Handbuch der Physik" erwies sich angesichts des überaus umfangreichen Stoffes die Zerlegung des Gesamtwerkes in einzelne Handbücher als notwendig. Dem die geometrische Optik umfassenden Band „Grundzüge der Theorie der optischen Instrumente" folgt nunmehr das auf zwei umfangreiche Bände berechnete „Handbuch der physikalischen Optik". Die soeben erschienene erste Hälfte des I. Bandes umfaßt die Allgemeine Photometrie (Walter Dziobek), die Registrierphotometrie (P. P. Koch), die Geschwindigkeit des Lichts (Felix Auerbach), die Messung der Brechungsindices (Carl Pulfrich), Allgemeines über die Brechungsindices (Felix Jentzsch), die Brechungsindices in physikalisch-chemischer Beziehung (Georg Jaeckel), die Dioptrik in Medien mit kontinuierlich variablem Brechungsindex (Rudolph Straubel), die astronomische und terrestrische Strahlenbrechung (Azeglio Bemporad und Friedrich Wünschmann), Anomalien der terrestrischen Strahlenbrechung (Ewoud van Everdingen), die Extinktion des Lichtes in der Erdatmosphäre (Azeglio Bemporad und Friedrich Wünschmann), die Interferenz (Wilhelm Feussner und Ludwig Janicki). — Bei der Vielseitigkeit der physikalischen Optik, die eben im Vordergrund nicht nur der physikalischen Forschung, sondern der ganzen exakten Naturwissenschaften steht, war die Heranziehung möglichst vieler ausgezeichneter Fachmänner geboten, da auf diesem Wege eine weit gründlichere Bearbeitung des ganzen Stoffes, als bei der Darstellung durch einen einzigen Gelehrten, zu erwarten war. Der Berichterstatter muß sich vorerst auf diese kurze Anzeige des hervorragenden Werkes beschränken; nach Erscheinen der weiteren Teile soll von den für unsere Leser besonders wichtigen Abschnitten ausführlicher gesprochen werden. Karl Schaum.

Für die Redaktion verantwortlich: Prof. K. Schaum in Gießen.

XXIV. Band Heft 9

ZEITSCHRIFT

für

wissenschaftliche Photographie Photophysik und Photochemie

Unter Mitwirkung befreundeter Fachgenossen

insbesondere von

H. Kayser
o. em. Professor an der Universität Bonn

herausgegeben von

K. Schaum
o. ö. Professor an der Universität Gießen

EX·UMBRA·IN·SOLEM

1927

Verlag von Johann Ambrosius Barth in Leipzig
Salomonstraße 18b

Bestellungen auf die Zeitschrift werden von allen Buchhandlungen und von der Verlagsbuchhandlung entgegengenommen. Der Abonnementspreis beträgt pro Band im In- und Ausland Rm. 24.—, bei direkter Zusendung einschließlich Porto im Inland Rm. 24.80, im Ausland Rm. 25.20.

März 1927

Inhaltsverzeichnis.

Originalarbeiten.

Anfragen und Manuskriptsendungen sind zu richten an

Professor Dr. K. Schaum, Gießen, Wilhelmstr. 14.

Die Redaktion bittet die Verfasser einschlägiger Werke und Monographien sowie deren Verleger um Zusendung von Rezensionsexemplaren, damit eine schnelle und vollständige Berichterstattung möglich ist.

Für die Aufnahme von Dissertationen gelten besondere Bedingungen, welche vom Verlag bekanntgegeben werden.

Zeitschrift für wissenschaftliche Photographie, Photophysik und Photochemie

XXIV. Band. 1927. Heft 9.

OTTO WIENER †

Aus rastlosem Schaffen und segensreichem Wirken wurde am 18. Jan. 1927 der ord. Professor der Physik an der Universität Leipzig, Dr. phil., Dr. med. h. c. OTTO WIENER, unser hochverehrter Mitarbeiter, im Alter von 64 Jahren abberufen. Ein Forscher von Weltruf, ein begeisternder Lehrer, ein Mensch von vornehmster Gesinnung ist mit ihm dahingegangen. Allen, die ihn näher kannten, war er das leuchtende Vorbild eines wohlwollenden und selbstlosen Hochschullehrers, dessen Fühlen und Handeln von feinstem Verständnis für die Lage und die Bestrebungen des akademischen Nachwuchses, der Untergebenen und der Studierenden durchdrungen und geleitet war.

WIENERs klassische Untersuchungen über stehende Lichtwellen und über Farbenanpassung, welche neben ihrer hohen wissenschaftlichen Bedeutung sich auch in praktischer Hinsicht wichtig erwiesen, indem sie die Grundlagen für zwei Verfahren der Farbenphotographie schufen, haben seinen Namen für alle Zeiten unlösbar mit der Geschichte der physikalischen Optik verbunden.

Einiges über die Graukeilphotometer.

Von

Adolf Hnatek (Wien).

Gelegentlich einiger photometrischer Arbeiten, bei denen neben dem Röhrenphotometer versuchsweise auch ein Graukeilsensitometer von Eder-Hecht benutzt worden ist, haben sich Unstimmigkeiten ergeben, die schließlich zu einer genaueren Untersuchung des von mir verwendeten Graukeilinstrumentes geführt haben. Über die Ergebnisse der bezüglichen Untersuchung soll hier kurz berichtet werden.

Zunächst kann schon die Art und Weise, wie die ganze Keilfläche nicht nur beim Eder-Hechtschen Instrument, sondern auch bei den anderen Graukeilsensitometern für die verschiedenen Aufgaben, die von diesen Photometern gelöst werden sollen, ausgenutzt wird, kaum eine besonders glückliche genannt werden. Stets sind die einzelnen Schwärzungsfelder nur durch schmale unbelichtete Linien oder durch Zwischenstreifen getrennt, deren Breite nur einen kleinen Bruchteil der Breite der geschwärzten Felder ausmacht, und zum Überfluß nehmen noch die für rein sensitometrische Messungen bestimmten Schwärzungen einen derart breiten Raum ein (beim Eder-Hecht-Sensitometer hat dieser Schwärzungskeil über 2 cm Breite!), daß eine Verfälschung aller Schwärzungen durch das Eberhard-Phänomen sicher ist. Einige Versuche haben denn auch den Einfluß dieses Eberhard-Effektes leicht nachweisen lassen.

Nachdem sich zunächst ergeben hatte, daß der Graukeil seiner ganzen Breite nach genügend homogen ist, um überall bei gleichen Keilziffern auch gleiche Absorptionen auszuüben, also gleiche Schwärzungen zu ergeben, wurde derselbe zum Nachweis der Wirkung des Eberhard-Phänomens mit einer schwarzen Maske bedeckt, die mit einer größeren rechteckigen Öffnung versehen war, zur Verwendung der ganzen für Sensitometermessungen vorgesehenen Keilfläche, und die außerdem eine Reihe kleiner quadratischer Öffnungen von nur 1 qmm Fläche enthielt, welche auch noch die Keilstellen gleichzeitig in Verwendung nehmen ließen, wo am Sensitometer die

Ziffernfelder ausgespart sind. Diese Löcherreihe verlief damit parallel zur danebenliegenden Kante des Sensitometerkeiles in etwa 6 mm Abstand, und, da nur auf jeden zehnten Eder-Hecht-Grad ein Loch entfiel, betrug ihre gegenseitige Distanz 10 mm. Es konnte also danach angenommen werden, daß die durch diese Löcherreihe gewonnenen Schwärzungen, so gut als es bei der Art der Einteilung des Sensitometers eben möglich war, von der Wirkung des Eberhard-Effektes befreit sein werden.

Die folgende Tabelle gibt für eine Reihe von Aufnahmen, die mit verschiedenen Plattensorten ausgeführt worden sind, die Differenzen der Mikrophotometerablesungen, wie sie sich zwischen den mit dem Eberhard-Effekt behafteten Schwärzungen des breiten Sensitometerkeils und den Schwärzungen in der Lochreihe von 10 zu 10 EH-Graden im Sinne „Lochschwärzung minus Keilschwärzung ergeben haben.

EH	Schwärzungsdifferenz „Loch — Keil“					
	Deutsche Imperial	Agfa Ultra Spezial	Hauff Ultrarapid	Seed 27	Flavin	Lumière „Sans écran“
80	+ 0,1	+ 0,3	—	+ 0,2	+ 0,2	—
70	0,3	0,6	+ 0,1	0,7	0,5	+ 0,2
60	0,5	0,9	0,6	1,1	0,9	0,5
50	0,8	1,1	1,0	1,3	1,2	0,8
40	1,1	1,2	1,3	0,9	0,8	1,1
30	1,3	0,8	1,4	0,4	+ 0,4	1,1
20	1,0	0,4	0,9	+ 0,0	—	0,6
10	+ 0,6	+ 0,2	+ 0,4	— 0,6	—	+ 0,2

Die Wirkung, die das Eberhard-Phänomen auf die Schwärzungen des breiten Sensitometerkeils genommen hat, ist in diesen Zahlen deutlich erkennbar. Wertet man die gegebenen Schwärzungsdifferenzen in EH-Grade oder in Helligkeitslogarithmen um, was ja durch Konstruktion der Schwärzungskurve mit den Mikrophotometerlesungen leicht möglich ist, so ergibt sich, daß einer Differenz in den Schwärzungsziffern von 1,0 im Durchschnitt etwa 2—3° EH oder rund 0,1 im Helligkeitslogarithmus gleichkommt. Bei Verwendung des von mir untersuchten Graukeilsensitometers traten also durch das Eberhard-Phänomen Fälschungen der Schwärzungen auf, die, in Helligkeiten umgerechnet, maximal bis auf 3 bis 4° EH oder auf etwa 0,14 im Helligkeitslogarithmus angestiegen sind. Es ist klar, daß sich die Verwendung der Graukeilsensito-

meter zu exakten Untersuchungen über den Verlauf der Schwärzungskurve wenigstens in ihrer jetzigen, auf die Wirkung des Eberhard-Phänomens in keiner Weise Rücksicht nehmenden Form unter solchen Umständen durchaus nicht empfiehlt.

Die Zahlen der obigen Tabelle lassen übrigens noch ein anderes interessantes Verhalten bemerken. Die Differenzen „Lochschwärzung minus Keilschwärzung" wachsen zunächst mit fortschreitender Schwärzung durchwegs an, ein Umstand, der auf die schon von Eberhard konstatierte Tatsache zurückzuführen ist, daß die Wirkung des Eberhard-Effektes von der Tiefe der Schwärzung abhängt, mit der Schwärzung wächst. Bei einem für alle benutzten Plattensorten ziemlich gleich hohen Maximalwert beginnen diese Differenzen aber wieder abzufallen. Bei einer Platte, Seed 27, wird die Differenz „Lochschwärzung minus Keilschwärzung" schließlich sogar negativ, d. h. in den ganz starken Schwärzungen ist eine Umkehrung der normalen Verhältnisse eingetreten. Die mit dem Eberhard-Effekt behafteten Keilschwärzungen sind bei ganz tiefen Schwärzungen dichter geworden als die vom Eberhard-Effekt freien Lochschwärzungen.

Konstruiert man aus den in der Tabelle gegebenen Differenzen über den zugehörigen Schwärzungsziffern, wie sie die Ablesung am Mikrophotometerkeil ergeben hatte, Kurven, so erhält man für die einzelnen Plattensorten folgende Keilziffern, bei denen die Maxima der Differenzen „Lochschwärzung minus Keilschwärzung" aufgetreten sind:

Deutsche Imperialplatte	45,1
Agfa, Ultra-Spezial	46,7
Hauff, Ultrarapid	43,3
Seed 27	41,5
Flavinplatte (Hauff)	49,8
Lumière „Sans écran"	44,2

Es zeigt sich also, daß das Maximum im Unterschied der Schwärzungen von Loch und Keil für alle Platten bei fast derselben mittleren Schwärzung eingetreten ist.

Eine Erklärung für diese eigentümliche Erscheinung, die übrigens schon bei direkter Betrachtung der Platten, also ohne Schwärzungsmessung, auffällt, ist nicht leicht zu geben. Allerdings zeigt gerade der auf den Platten abgebildete Sensitometerkeil von etwa 30° EH abwärts eine zunehmende, nicht unbeträchtliche Lichthofbildung,

durch welche die Löcher aber kaum beeinflußt werden und an der sie auch wenigstens nicht im gleichen Maße teilzunehmen scheinen, und es wäre somit denkbar, daß der allgemeine, im Sensitometerkeilt mit besonderer Kraft aufgetretene Lichthofschleier die Schwärzungen im Sensitometerkeil besonders stark vertieft hat. Ob aber diese Erklärung wirklich richtig ist, muß wohl durch weitere Versuche entschieden werden.

Die eingangs erwähnten Unterschiede zwischen den am Röhrenphotometer und mit dem Eder-Hechtschen Graukeilsensitometer erhaltenen Bestimmungen waren aus der Wirkung des soeben nachgewiesenen Eberhard-Effektes nur zum Teil erklärlich. Es wurde daher noch versucht, Röhrenphotometer und Graukeilsensitometer direkt miteinander in Vergleiche zu bringen dadurch, daß unter Verwendung derselben Lichtquelle und unter Einhaltung gleicher Expositionszeit Aufnahmen mit beiden Instrumenten auf derselben Platte ausgeführt und untereinander verglichen wurden. Es war damit möglich, die Keilkonstante, deren Logarithmus auf allen Eder-Hechtschen Instrumenten ganz gleich und auf 5 Dezimalen (!) mit 0,40137 angegeben wird, zu überprüfen.

Die Bestimmung der Keilkonstante durch Vergleich mit der Röhrenphotometerskala erfolgte dabei immer zwischen je 10⁰ EH, und zwar sowohl im Sensitometerkeil selbst als auch in der Lochreihe. Im folgenden sind die Resultate zusammengestellt:

Bereich EH⁰	Flavin	Lumière S. E. ortholicht.	Deutsche Imperialplatte	Hauff Ultrarapid	Englischer Imperialfilm
Keilkonstanten im Sensitometerkeil (logarithmisch)					
70—60	0,36	0,32	0,37	—	—
60—50	0,34	0,30	0,35	0,32	—
50—40	0,31	0,26	0,30	0,30	0,35 ::
40—30	—	—	—	0,29	0,35
Mittel	0,337	0,293	0,340	0,303	0,35
Keilkonstanren in der Löcherreihe (logarithmisch)					
70—60	0,37	0,33	0,36	—	—
60—50	0,36	0,31	0,36	0,35	—
50—40	0,31	0,28	0,31	0,31	0,34 ::
40—30	—	—	—	0,31	0,34
Mittel	0,347	0,307	0,343	0,323	0,34

Für die ersten vier Platten kam als Lichtquelle eine Kreidefläche in Verwendung, die von einer 50kerzigen Metallfadenlampe beleuchtet war, bei der letzten Aufnahme auf Imperialfilm wurde

Magnesiumlicht benutzt, das von derselben Kreidefläche diffus reflektiert wurde.

Nach den Zahlenergebnissen der obigen Tabelle haben die Versuche somit folgendes ergeben:

1. Die Keilkonstante ist durchwegs wesentlich kleiner als 0,40137, wie auf dem Instrument angegeben wird.

2. Nicht alle Plattensorten haben dieselben Werte für die Keilkonstante geliefert und allem Anschein nach spielt ebenso auch die Farbe der Lichtquelle eine Rolle.

3. Die Keilkonstante ist bei kleineren Schwärzungen (größeren EH-Graden) größer, bei größeren Schwärzungen, also kleineren EH-Graden dagegen kleiner herausgekommen.

4. Aus den Messungen an den Lochschwärzungen haben sich in der Regel größere Keilkonstanten ergeben, als aus den Messungen im Sensitometerkeil.

Letzteres (Punkt 4) ist ohne weiteres begreiflich, da die Keilkonstante durch das Auftreten des Eberhard-Phänomens im Sensitometerkeil gedrückt wird.

Die unter 2. und 3. angeführten Eigentümlichkeiten dürften jedenfalls auf die merkbare Grundfärbung des Graukeils zurückzuführen sein. Denkt man sich den Keil nämlich zusammengesetzt aus einem wirklich neutralen Graukeil, der im Spektrum keinerlei selektive Absorption ausübt, und aus einem darübergelegten Grünkeil, so wird durch den Letzteren nicht nur die Wirkung verschiedener Emulsionen von nicht ganz gleicher Farbenempfindlichkeit verschieden beeinflußt, sondern auch Licht verschiedener Lichtquellen anders getönt; und des weiteren wird die selektive Absorption des Grünkeils bei den niederen EH-Graden, also dort, wo der Keil dünner, die Farbe daher weniger konzentriert ist, geringer sein, als an den dickeren Stellen des Keils mit den größeren EH-Zahlen, wo die Farbdichte größer ist. Den größeren EH-Graden werden also folgerichtig auch die größeren Keilkonstanten zukommen müssen.

Was die unter 1. angeführte Eigentümlichkeit betrifft, daß die Keilkonstante aus dem Vergleich mit dem Röhrenphotometer durchwegs kleiner erhalten worden ist als 0,401, wie auf dem Instrument angegeben, so ist nicht gerade ausgeschlossen, daß auch diese Diskrepanz ihre Ursache in der starken Grünfärbung des Keiles hat. Da nämlich der auf dem Instrument vermerkte Wert von 0,401

aus Messungen am Martensschen Polarisationsphotometer, also auf visuellem Wege abgeleitet worden sein soll, während hier der photographische Weg eingeschlagen worden ist, wäre nicht unmöglich, daß die Nuance der Grünfärbung gerade derart ist, daß sie die Gradation der verwendeten photographischen Emulsionen etwas weniger beeinflußt als die Messung mit dem Auge. Wahrscheinlicher erscheint mir allerdings, daß bei den Messungen am Martens-Photometer auf den Callier-Effekt nicht genügend Rücksicht genommen worden ist, der bekanntlich dahin wirkt, daß die Messung der Absorption von Emulsionen im parallelen Strahlengang (visuelle Messung am Martensschen Polarisationsphotometer) immer größere Werte für die Absorptionskonstante liefert, als die Messung mit ungesträhltem Licht (photographische Bestimmung). Vielleicht haben auch beide Möglichkeiten, Grünfärbung und Callier-Effekt, zusammen gewirkt.

Ob es überhaupt so leicht sein dürfte, einen wirklich gänzlich neutral gefärbten Gelatinekeil durch Emulsionierung von Tusche und Beigabe irgendeines (blauen), die Färbung dieser Emulsion neutralisierenden Farbstoffes zu erzielen, erscheint mir nach meinen vielfachen Untersuchungen über die Absorptionsspektren verschiedener Farbstoffe fraglich; zum mindensten dürfte die fabriksmäßige, also nicht mehr rein individuelle Herstellung solcher Keile Schwierigkeiten bereiten. Das mahnt aber dann bei der Verwendung von solchen Graukeilen bei genauen photometrischen Bestimmungen immer zu größter Vorsicht. Es wird sich daher kaum empfehlen, Graukeile irgendwelcher Herkunft ohne vorherige eingehende, und zwar auf photographischem Wege mit der später zu verwendenden Lichtquelle vorgenommene Prüfung zu genauen photometrischen Messungen und Untersuchungen zu verwenden.

Wien, im Sept. 1926.

Eingegangen am 8. Oktober 1926.

Farbe und Lichtempfindlichkeit von Silbersolen.

Von

Ernst Wiegel.

Mit 1 Figur im Text.

---

1. Die langsame Koagulation der Dextrinsilbersole.

Bei Versuchen mit[1]) Carey Leaschen Dextrinsilbersolen machte ich die Beobachtung, daß sie ihre zunächst braungelbe Durchsichtsfarbe mit der Zeit über Orange, Purpurrot, Violett nach Blau verändern, und zwar sind die dabei auftretenden Farben von großer Reinheit. Zum Schluß schlägt sich das kolloide Silber als Niederschlag zu Boden. Die Sole zeigten die folgenden Konzentrationsverhältnisse. Das aus einem Reaktionsgemisch von

7,0 cm^3 10%iger Dextrinlösung[2]),
7,0 cm^3 10%iger Natronlauge,
5,0 cm^3 10%iger Silbernitratlösung,
16,0 cm^3 dest. Wasser

entstehende konzentrierte Sol wurde $^1/_4$ Stunde nach dem Eintreten vollständiger Peptisation des entstehenden hochdispersen Silbers auf 1000 cm^3 verdünnt. Die Mengenverhältnisse entsprechen der Carey Leaschen Vorschrift, vgl. Fußnote. An den so erhaltenen Solen von braungelber Durchsicht und schwarzer Aufsicht wurden die erwähnten Farbänderungen beobachtet. Der Farbumschlag bis zur orangen Durchsichtsfarbe erfolgte bei Solen von der obenstehenden Konzentration innerhalb eines Zeitraums von $3^1/_2$ Monaten bei Zimmertemperatur und Stehen im Dunkeln. Die Vermutung, daß diese Erscheinung durch eine langsame Koagulation durch die in den Solen von der Herstellung her enthaltenen Elektrolyte be-

---

[1]) Hergestellt nach Vorschrift, vgl. Carey Lea, Übersetzung von Lüppo-Cramer, S. 131. Sie lautet dort folgendermaßen: „Man löst in zwei Liter Wasser 40 g Ätznatron und 40 g Dextrin und filtriert, wenn nötig. Dann löst man 28 g Silbernitrat in sehr wenig Wasser und setzt dieses nach und nach dem vorigen zu. Es tritt sofort vollständige Lösung ein".

[2]) Benutzt wurde z. B. Dextrin gelb des Handels, aber es eignen sich auch die weiter unten erwähnten anderen Dextrinsorten.

dingt sei, wurde durch die weiter unten beschriebenen systematischen Versuche bestätigt.

Vorher sei noch einiges zur Darstellung der Dextrinsilbersole selbst bemerkt. Der Carey Leaschen Dextrinmethode liegen folgende Vorgänge zugrunde. Durch Zusatz einer stark alkalischen Dextrinlösung zu einer konzentrierten Silbernitratlösung wird primär graubraunes Silberoxyd ausgefällt, das sekundär zu elementarem Silber reduziert wird. Infolge der peptisierenden Wirkung der Dextrinlösung geht das in hochdisperser Form entstehende Silber sofort als Kolloid in Lösung. Da zur Umsetzung des Silbernitrates in Silberoxyd nur der sechste Teil der von Carey Lea vorgeschriebenen Natronlauge verbraucht wird, so ist der größte Teil noch als freies Hydroxyd in den Solen enthalten und verleiht diesen alkalischen Charakter.

Zur Darstellung ist es zweckmäßig, nur frisch hergestellte Natronlauge zu verwenden. Denn wie ich beobachten konnte, wird die Natronlauge durch längeres Stehen in den Flaschen, wobei sich gewöhnlich ein weißer, flockiger Niederschlag ausscheidet, zur Darstellung des kolloiden Silbers immer ungeeigneter. Die Peptisation ist dann unvollständig, d. h. das Silber setzt sich ganz oder teilweise als nicht peptisierbarer Niederschlag ab. Es ist dies sicher darauf zurückzuführen, daß unter dem Einfluß der Natronlauge aus der Glasmasse mehrwertige Kationen in Lösung gehen, die auf das kolloide Silber stark flockend wirken und so die Peptisation verhindern.

Untersuchungen des Verfassers bezüglich des Einflusses der bei der Darstellung verwandten Natronlaugemenge auf die Solbildung, führten bei Verwendung vier verschiedener[1]) Dextrinsorten von Merck, Darmstadt, zu dem Ergebnis, daß ein geringerer Natronlaugezusatz als nach Carey Lea der Solbildung wie auch der Stabilität (vgl. hierzu Tab. 2) weit günstiger ist. Während bei einigen Dextrinen bei einem NaOH-Gehalt des Reaktionsgemisches entsprechend der Carey Leaschen Angabe bzw. bei einem noch höheren die Peptisation des reduzierten Silbers unvollständig war, ging bei einem niedrigeren NaOH-Gehalt, entsprechend der folgenden Vorschrift, bei allen Dextrinen das Silber vollständig in Lösung. Das Reaktionsgemisch bestand aus:

---

[1]) Es waren dies: Dextrin gelb, D. weiß, D. purum, D. puriss. alcohol praecipitat.

7,0 cm³ 10%iger Dextrinlösung,
3,0 cm³ 10%iger Natronlauge,
5,0 cm³ 10%iger Silbernitratlösung,
20,0 cm³ H_2O dest.

Die hieraus entstehende Solmenge wurde wie vorher $^1/_4$ Stunde nach dem Eintreten vollständiger Peptisation stets auf 1000 cm³ verdünnt.

Zur Untersuchung des Einflusses des Elektrolytgehaltes der Sole auf die eingangs erwähnten Farbänderungen wurden drei Sole mit gelbem Dextrin nach der letztgenannten Vorschrift hergestellt. Beim Verdünnen der Sole wurde zweien noch eine bestimmte Menge Natronlauge zugesetzt, so daß die Sole im Liter 3,0 cm³ bzw. 6,7 cm³ bzw. 15,0 cm³ 10%ige Natronlauge enthielten. Um eventuelle Lichtwirkungen festzustellen, wurden die Solmengen noch einmal geteilt. Die eine Hälfte, bezeichnet mit Ia, IIa, IIIa wurde im Dunkeln aufbewahrt, die andere, bezeichnet mit Ib, IIb, IIIb, im diffusen Tageslicht stehen gelassen. Bereits nach zwei Monaten zeigte das dem Licht ausgesetzte Sol IIIb mit 15,0 cm³ 10%iger Natronlauge im Liter eine starke Veränderung der braungelben Durchsichtsfarbe nach Orange. Nach $3^1/_2$ Monaten ergab sich folgendes Bild.

Tabelle 1.

Sol	cm³ 10%ige NaOH in 1000 cm³	Durchsichtsfarbe	Ultramikroskopisches Bild	Extinktionskurve
Ia	3,0 cm³	braungelb	sehr viele lichschwache blaue Teilchen	—
Ib	3,0 „	braungelb	(wie Ia)	II
IIa	6,7 „	orangegelb	sehr viele lichtschwache blaue, wenige gelbgrüne Teilchen	III
IIb	6,7 „	purpurrot	überwiegend gelbgrüne Teilchen	IV
IIIa	15,0 „	rötlich violett	meist grüngelbe Teilchen	V
IIIb	15,0 „	blau	viele gelbweiße lichtstarke Teilchen	VI

Die Sole Ia und Ib zeigten nach dem erwähnten Zeitraum von $3^1/_2$ Monaten noch keine makroskopisch beobachtbare Farbveränderung. Erst nach $5^1/_2$ Monaten hatte sich bei Sol Ia die Durchsichtsfarbe bis zum Orange verändert. Zusammenfassend sei in der folgenden Tabelle noch einmal die Abhängigkeit der Zeitdauer der Farbänderung bis zum Orange von dem NaOH-Gehalt dargestellt.

Tabelle 2.

Sol	cm^3 10%ige NaOH in 1000 cm^3	Zeitdauer bis zur Farbänderung n. Orange
Ia	3,0 cm^3	5½ Monate
IIa	6,7 „	4 „
IIIa	15,0 „	2½ „

Aus dieser wie auch aus Tab. 1 ergibt sich, daß die Farbänderung um so schneller erfolgt, je höher die Konzentration der Natronlauge innerhalb des Soles ist. Daß nicht ein spezifischer Einfluß der Natronlauge vorliegt, sondern daß sie lediglich als Elektrolyt eine koagulierende Wirkung auf die Teilchen des Sols ausübt, geht daraus hervor, daß der Zusatz von andern Elektrolyten wie KNO_3, $Sr(NO_3)_2$ ebenfalls diese Farbänderungen bewirkt. Bei Solen nach der vom Verfasser abgeänderten Vorschrift hat man etwa die gleichen Flockungszeiten wie bei den Solen IIa und IIIa bei einer KNO_3-Konzentration = n/50 bzw. n/100 oder einer $Sr(NO_3)_2$-Konzentration = n/5000 bzw. n/10000.

Hiernach kann es keinem Zweifel unterliegen, daß die langsamen Farbveränderungen der ungereinigten Dextrinsilbersole durch die von der Darstellung her in ihnen enthaltenen Elektrolyte bedingt sind, d. h. daß die Farben als Flockungsfarben des kolloiden Silbers betrachtet werden müssen. Ergänzend konnte festgestellt werden, daß gereinigte, d. h. von Elektrolyt größtenteils befreite Sole diese Farbänderungen noch nicht innerhalb eines Jahres zeigen.

2. Die Lichtempfindlichkeit der Dextrinsilbersole.

Vergleicht man in Tabelle 1 die Durchsichtsfarben der im Dunkeln aufbewahrten Sole Ia, IIa, IIIa mit den Durchsichtsfarben der dem Tageslicht ausgesetzten Sole Ib, IIb, IIIb (vgl. auch die Extinktionskurven), so ersieht man hieraus ohne weiteres die beschleunigende Wirkung des Lichtes auf diesen Flockungsvorgang. Dieser Unterschied in den Durchsichtsfarben wurde vom Verfasser stets beobachtet, wenn von demselben Sol der eine Teil dem diffusen Tageslicht ausgesetzt blieb und der andere im Dunkeln aufbewahrt wurde. Immer war das belichtete Sol weitergehend geflockt als das im Dunkeln aufbewahrte. Es liegt zweifellos ein Einfluß des Lichtes vor. Besonders leicht beobachtbar wird die flockende Wirkung des Lichtes auf diese Sole bei Betrachtung im Beleuchtungskegel des

Kardioidultramikroskops. Um Wärmewirkungen auszuschalten, wurde zur Absorption der Wärmestrahlen eine Küvette mit verd. $CuSO_4$-Lösung zwischen Beleuchtungsbogenlampe und Ultramikroskop eingeschaltet. Als besonders lichtempfindlich erwiesen sich die Sole im orangefarbigen Stadium. Die Lichtwirkung tritt folgendermaßen in Erscheinung. Das Sol zeigt in den ersten Sekunden blaues Gesichtsfeld; bei schärferer Beobachtung bemerkt man sehr viele lichtschwache blaue Teilchen von starker Brownscher Bewegung. Innerhalb von 10—20 Sekunden nimmt die belichtete Stelle grüne, dann gelbe und schließlich gelbweiße Farbe an. Inmitten des blauen Gesichtsfeldes entsteht in kurzer Zeit an der belichteten Stelle ein lichtstarker gelbweißer Fleck von Ag-Teilchen, die sich bei starker Vergrößerung (Leitz Ok. 18 Objektiv. 5.) als Sekundärteilchen erkennen lassen. Durch Einschaltung von verschiedenen Lifa-Lichtfiltern wurde festgestellt, daß die kurzwelligen Strahlen am wirksamsten sind; während bei violetten und blauen Strahlen die Erscheinung innerhalb 40—60 Sekunden auftritt, rufen die langwelligen roten Strahlen innerhalb von 10—15 Minuten noch keinen deutlich sichtbaren Effekt hervor.

Ein weiterer Beweis für die Lichtempfindlichkeit dieser Dextrinsilbersole ist folgende Tatsache. Es konnte mehrfach beobachtet werden, daß Dextrinsilbersole, die längere Zeit bei einseitiger Beleuchtung dem diffusen Tageslicht ausgesetzt waren, an der dem Licht zugekehrten Seite der Glaswand einen Belag von kolloidem Silber absetzten. Gezahnte Etiketten, die sich eventuell an der Lichtseite befanden, wurden hierbei von der Silberschicht glatt abgebildet, indem sich an den bedeckten Stellen kein Silber ausschied. Es ist diese Erscheinung zweifellos auf eine Koagulation unter dem Einfluß des Lichtes zurückzuführen.

3. Spektralphotometrische Messungen.

Zur genaueren Festlegung der bei der langsamen Koagulation der Dextrinsilbersole auftretenden Durchsichtsfarben wurden von den in Tabelle 1 erwähnten farbigen Solen mit Hilfe des König-Martensschen Spektralphotometers die Extinktionskurven gemessen. Da jedes einzelne Sol die Farbenfolge von Gelb über Orange, Purpurrot, Violett nach Blau durchläuft, so gelten die hier an mehreren Solen in verschiedenem Flockungsstadium gemessenen Kurven auch für jedes einzelne. Die Kurven stellen der Reihe nach die Flockungs-

farben des kolloiden Silbers bei der langsamen Koagulation dar. Die Sole sind für die Messungen sehr gut geeignet. Zur Erreichung der günstigsten Verdünnung kann man sie einfach mit destilliertem Wasser verdünnen, ohne daß man dabei eine Änderung des Dispersitätsgrades zu befürchten braucht. Auch ist es nicht nötig, zu einer eventuellen Stabilisierung Gelatine zuzusetzen, wie es bei den spektralphotometrischen Messungen von Schaum und Marx[1]) sich als zweckmäßig erwies, als sie die Flockungsfarben von Carey Lea-schen Dextrinsilbersolen bei schneller Koagulation studierten.

Die in der folgenden Tabelle angegebenen Extinktionskoeffizienten ε sind alle auf die gleiche Ag-Konzentration $c = 0{,}076$ g pro Liter und dieselbe Schichtdicke $d = 1{,}0$ cm bezogen. Es ergeben sich hieraus für die einzelnen Sole die in nachstehendem Diagramm eingezeichneten Extinktionskurven. Kurve I entspricht einem nach der angegebenen Vorschrift hergestellten braungelben Sol kurz nach der Darstellung. Die Kurven II—VI beziehen sich auf die in Tabelle 1 erwähnten Sole.

Sol $\lambda_{(\mu\mu)}$	I ursprüngl.	II braungelb	III orangegelb	IV purpurrot	V violett	VI blau
480	0,786	2,28	3,06	3,57	2,59	1,59
500	0,440	1,53	2,22	4,06	2,83	1,64
520	0,293	0,887	1,44	4,80	3,14	1,73
540	0,215	0,438	0,836	4,99	3,50	1,89
560	0,166	0,319	0,621	3,73	3,96	2,09
580	0,129	0,227	0,429	1,93	4,15	2,29
600	0,102	0,171	0,299	1,06	3,62	2,47
620	9,079	0,113	0,228	0,665	2,67	2,52
640	0,067	0,097	0,171	0,491	1,86	2,40
660	0,058	0,086	0,139	0,383	1,39	2,01
680	0,053	0,075	0,106	0,302	1,04	1,57
700	0,049	0,067	0,083	0,268	0,857	1,33

Die Kurven IV—VI zeigen ein ausgeprägtes Absorptionsmaximum, das der Sole I—III liegt im Ultraviolett. Wie bei den nach der Verstärkungsmethode hergestellten Solen verschiebt es sich mit zunehmender Teilchengröße nach größeren Wellenlängen. Es gilt demnach auch für die durch langsame Koagulation entstehenden farbigen Silbersole die Ostwaldsche Farbenregel. Die Kurven zeigen sogar eine auffallende Ähnlichkeit mit den aus der Mieschen[2])

[1]) K. Schaum u. Th. Marx, Koll.-Zeitschr. **31**, 67.

[2]) E. Müller, Ann. d. Phys. **35**. 500. 1911.

Theorie folgenden Kurven für die Strahlung von Silbersolen. Im Gegensatz zu den violetten und blauen Solen, wie sie von Schaum und Marx[1]) durch schnelle Koagulation von Carey Leaschen Dextrinsilbersol erhalten wurden, zeigen die Kurven der durch langsame Koagulation entstehenden Sole nur ein Maximum. Wie aus

Fig. 1.

der Arbeit von Schaum und Marx ersichtlich, zeigen die durch schnelle Koagulation entstehenden violetten und blauen Sole in ihren Extinktionskurven mehrere Absorptionsmaxima. Es ist dies zweifellos auf Unterschiede in dem Flockungsvorgang zurückzuführen. Bei der schnellen Koagulation durch größeren Elektrolytzusatz treten

[1]) K. Schaum und Th. Marx, a. a. O.

lokal stärkere Flockungen ein, solange der Elektrolyt noch nicht vollkommen gleichmäßig verteilt ist. Hierdurch wird die Heterodispersität dieser Sole und damit auch das Auftreten mehrerer Absorptionsmaxima bedingt. Die langsame Koagulation verläuft im Gegensatz zu der schnellen äußerst gleichmäßig, besonders beim Stehen im Dunkeln, und hierauf ist die Homodispersität dieser Sole und damit das Auftreten von nur einem Atsorptionsmaximum zurückzuführen. Besonders die purpurroten Sole erweisen sich von äußerster Farbkraft. Die von The Svedberg[1]) eingeführte Größe $1/\lim k$ dürfte nach Überschlagsrechnungen kleiner als $6 \cdot 10^{-6}$ sein, d. h. die durch langsame Koagulation entstehenden purpurroten Silbersole würden an Farbkraft sogar die rubinroten Goldsole übertreffen.

4. Die Aufsichtsfarben der Dextrinsilbersole.

Wohl am auffallendsten unterscheiden sich die hier beschriebenen, durch langsame Koagulation entstehenden, farbigen Silbersole von den nach der Zsigmondyschen Verstärkungsmethode[2]) gewonnenen durch ihre Aufsichtsfarbe. Während die letzteren eine Aufsichtsfarbe zeigen, die etwa die Komplementärfarbe zu ihrer jeweiligen Durchsichtsfarbe darstellt, zeigen die hier beschriebenen Sole alle eine dunkle, schwarze bis braune Aufsichtsfarbe, trotzdem ihre Durchsichtsfarben von großer Reinheit sind (vgl. die gemessenen Extinktionskurven). Zur Erläuterung seien die Aufsichtsfarben der auf die beiden genannten Arten entstehenden farbigen Sole in der folgenden Tabelle nebeneinander gestellt.

Tabelle 3.

Durchsichtfarbe I	Aufsichtsfarbe des durch Verstärkung entst. Sols II	Aufsichtsfarbe d. durch Koagulation entst. Sole	
		in der Solform IIIa)	nach d. Eintrocknen d. Gels IIIb)
gelb	bräunlich schwarz	bräunlich schwarz	—
orange	blaugrau	schwarzbraun	blaugrün (metallisch glänzend)
purpurrot	dunkel olivgrün	dunkelbraun	dunkelgrün (metallisch glänzend)
violett	hell olivgrün	braun	hellgrün (metallisch glänzend)
blau	olivgelb	braun	gelb (metallisch glänzend)

[1]) The Svedberg, Koll.-Zeitschr. 4. 168. 1909.

[2]) wie sie zuerst Lüppo-Cramer zur Darstellung von farbigen Silbersolen benutzte, vgl. Lüppo-Cramer, K.-Z. 7. 99.

wie sie später in modifizierter Form auch Schaum und Lang anwandten, vgl. Schaum und Lang, K.-Z. 28. 243.

Bemerkenswert ist, daß das Sol von gelber Durchsichtsfarbe als Ursprungssol für beide Solarten in Spalte II und III der Tabelle genau dasselbe ist. Für Sole nach der Verstärkungsmethode wird dieses hoch disperse Sol als Keimsol verwandt; für Sole der anderen Art ist es das Ausgangssol, das im Laufe der langsamen Koagulation allmählich seinen Dispersitätsgrad verringert.

Die durch Verstärkung erzeugten farbigen Silbersole haben die typische Aufsichtsfärbe der Metallsole, indem sie infolge der starken seitlichen Ausstrahlung den sog. „Metallschimmer"[1]) zeigen. Im Gegensatz hierzu macht die Aufsichtsfarbe der durch langsame Koagulation entstehenden Sole mehr den Eindruck einer Trübungsfarbe. Durch zunehmende Trübungsstärke bei weitergehender Koagulation wird eine Aufhellung der bräunlich schwarzen Aufsichtsfarbe des ursprünglichen Sols bedingt. Besonders auffallend wird der Unterschied bei den Solen von violetter und blauer Durchsichtsfarbe. Die Ungleichheit der Aufsichtsfarben bei sonst gleicher Durchsichtsfarbe ist zweifellos in einer verschiedenen Struktur der Teilchen begründet.

Bei den durch Verstärkung, d. h. durch Anlagerung von Silber in statu nascendi an schon vorhandene Silberkeime, entstehenden Teilchen muß man ihrer Bildung nach schon einen kompakteren Aufbau annehmen. Die Anlagerung des Silbers wird hierbei ziemlich dem Raumgitter des massiven Metalls entsprechen, und hieraus erklärt sich auch die starke Reflexion des Lichtes. Hingegen werden die Teilchen der durch langsame Koagulation entstehenden Sole mehr Sekundärteilchencharakter haben, d. h. sie werden mehr oder weniger dicht gelagerte Aggregate von Ag-Primärteilchen sein, die sich im Solzustand noch nicht völlig im optischen Kontakt befinden. Erst wenn man das kolloide Silber am Ende der langsamen Koagulation, nachdem es also vollkommen ausgeflockt ist, abfiltriert und auf dem Filter eintrocknen läßt, tritt der Metallcharakter der Teilchen hinsichtlich ihrer Aufsichtsfarbe in Erscheinung. Das in feuchtem Zustande noch dunkelbraune Gel nimmt nämlich beim Eintrocknen starken Metallglanz an, der je nach der Durchsichtsfarbe des kolloiden Silbers noch eine bestimmte Eigenfarbe zeigt; insofern wäre es wohl richtiger, von einem farbigen Metallschiller zu sprechen. Zeigte das ausgeflockte Silber beim Suspendieren im Dispergens blaue Durchsichtsfarbe, wie dies bei weitgehendster Koagulation der

[1]) Vgl. hierzu Wo. Ostwald, Licht und Farbe in Kolloiden S. 66.

Sole stets der Fall war, so ist die eingetrocknete Schicht auf dem Filter von gelbem Metallglanz. Unter Umständen kam es auch vor, daß das Sol bei violetter bzw. roter Durchsichtsfarbe teilweise sich absetzte.[1]) Solches Silber zeigte beim Eintrocknen dann hellgrüne bzw. tief dunkelgrüne Aufsicht, wie dies auch aus Tabelle 3, Spalte IIIb) zu entnehmen ist. Dabei erinnert die tief dunkelgrüne, metallisch glänzende Substanz lebhaft an organische Farbstoffe, so daß man Carey Lea[2]), der ebenfalls solche metallisch glänzenden Oberflächenfarben beobachtete, verstehen kann, wenn er schreibt: „Wenn man diese Effekte beobachtet, wird man lebhaft an gewisse Teerfarben erinnert, sowohl was die intensive Färbefähigkeit betrifft, als auch deren metallisch glänzende Oberfläche. Ich wüßte nicht, daß irgendeine anorganische Substanz diese Ähnlichkeit in so bemerkbarem Grade besäße."

Das Auftreten der verschiedenen Aufsichtsfarben beweist, daß die Unterschiede im Dispersitätsgrad beim Eintrocknen der Schicht erhalten bleiben. Das Gesetz, daß Aufsichtsfarbe und Durchsichtsfarbe komplementär sind, gilt für das durch langsame Koagulation entstehende farbige Silber nicht in der Solform, wohl aber für das eingetrocknete Gel. Die Unterschiede in den Aufsichtsfarben sind auf verschiedene Teilchengrößen zurückzuführen, und in diesem Sinne sind auch die von Carey Lea in seinen Arbeiten zitierten verschiedenfarbigen Formen des Silbers zu verstehen.

Weitere Veröffentlichungen werden in meiner demnächst erscheinenden Dissertation erfolgen.

---

[1]) Das letztere scheint offenbar stets bei den von Carey Lea selbst hergestellten Dextrinsilbersolen der Fall gewesen zu sein. Es geht dies aus seiner folgenden Äußerung hervor (vgl. hierzu Carey Lea, Übersetzung von Lüppo-Cramer, S. 131): „Zuweilen wird aber das Silber spontan unlöslich, wenn die alkalische Flüssigkeit ein oder zwei Monate steht, wobei der größte Teil herausfällt und als tiefrote Substanz am Boden liegt und ein Teil mit ziegelroter Farbe suspendiert bleibt." Aus der Tatsache, daß seine Sole schon nach ein bzw. zwei Monaten bis zur roten Durchsichtsfarbe geflockt waren, ergibt sich, daß die Carey Leaschen Sole (wahrscheinlich infolge der starken Alkalität) relativ unbeständig waren (vgl. I., Tabelle 2). So ist es auch zu erklären, daß er nicht den weiteren Verlauf dieser langsamen Koagulation beobachtete.

[2]) Carey Lea, Übersetzung von Lüppo-Cramer, S. 132.

Gießen, Physikalisch-chemisches Institut, Dezember 1926.

Eine photographische Methode der Spektralphotometrie im Rot und Infrarot.

Von

A. L. Schoen.

Mit 9 Figuren im Text.

(Mitteilung Nr. 293 des Forschungslaboratoriums der Eastman-Kodak Co. Veröffentlicht durch die Technische Abteilung der Kodak G. m. b. H., Berlin.)

Die Vorteile der photographischen Methoden der Spektralphotometrie sind in mehreren kürzlich erschienenen Arbeiten kritisch erörtert worden. In den Berichten des O. S. A. Progress Kommitees über Spektralphotometrie (1) wurden die Vorzüge von allen Verfahren, die für die Praxis von Bedeutung sind, aufgezählt und Jones hat in seiner vor kurzem veröffentlichten Arbeit über „Eine neue Methode der photographischen Spektralphotometrie" (2) eine gedrängte Übersicht über die Vorsichtsmaßregeln gegeben, die bei der Verwendung photographischen Materials zu spektralphotometrischen Messungen getroffen werden müssen.

Den Messungen im sichtbaren und ultravioletten Gebiet des Spektrums hat man viel Beachtung zugewendet, doch hat man meines Wissens der Verwendung photographischen Materials für Messungen im Infrarot sehr wenig oder überhaupt keine Aufmerksamkeit geschenkt. Zweifellos ist das auf die Tatsache zurückzuführen, daß photographisches Material von für diesen Zweck ausreichender spektraler Empfindlichkeit erst seit kurzem zur Verfügung steht. Man hat zum Photographieren von Spektren mit Dicyanin sensibilisierte Platten benutzt, doch behalten dieselben nur eine relativ kurze Zeit hindurch ihre maximale Empfindlichkeit bei und sind beträchtlichen Schwankungen in der Empfindlichkeit unterworfen, sofern man nicht in der Technik der Sensibilisierung eine gewisse Übung besitzt. Mit der Einführung des neuen Sensibilisators Neocyanin (3) wurde es möglich, Spektren ohne Schwierigkeit bis zur Wellenlänge 900 mμ (Fig. 1) aufzunehmen, auf hypersensibilisierten Schichten bis zur Wellenlänge 1000 mμ. Diese Platten

sind im Handel erhältlich, sie halten sich gut und erfordern bei der Entwicklung keine spezielle Behandlung.

Die spektralphotometrischen Charakteristiken einer großen Anzahl gefärbter Gelatinefilter wurden in diesem Laboratorium gemessen; diese Daten sind in der Broschüre „Wratten Lichtfilter" veröffentlicht worden. Die Daten umfassen einen spektralen Bereich von 200—700 mμ. In der Literatur sind diesbezügliche Daten zu finden, die sich auf verschiedene Arten gefärbten Glases beziehen, das im Handel erhältlich ist, und auf einige farbige Lösungen, die zum Absorbieren gewisser Wellenlängen Verwendung finden. Im allgemeinen erstrecken sich diese Angaben auf ungefähr denselben Bereich wie die oben erwähnten und über die Absorptionscharakteristiken derartigen Materials in dem Gebiet zwischen 700 mμ und 1000 mμ ist sehr wenig bekannt.

Fig. 1.
Auf einer mit Neocyanin sensibilisierten Platte aufgenommenes Keilspektrum.

Die ständige Zunahme der Verwendung von panchromatischem photographischen Material (4), das eine nutzbare Empfindlichkeit bis 760 mμ hat, und speziellen für Infrarot empfindlichen Materials läßt es wünschenswert erscheinen, die Daten bezüglich der selektiven Absorption der Filter in dem Bereich der längeren Wellenlängen zu kennen. Derartige quantitative Messungen sind für manche Aufgaben von Wichtigkeit, wie die Erzielung von „Nacht"- oder „Mondlichteffekten" beim Photographieren von durch Sonnenlicht beleuchtete Szenen (5), für biologische Versuche über die Strahlung verschiedener Organismen (6), die Verwendung der infraroten Strahlen auf dem Gebiete des Signalwesens, die Lichtabsorption im Zusammenhang mit der chemischen Konstitution usw.

Wichtige Daten über die Durchlässigkeit von Farbstoffen und Filtern für infrarote Strahlen wurden mit einem Hilger-Spektro-

meter erhalten, das mit einer Thermosäule und einem hochempfindlichen Galvanometer ausgerüstet war. Diese Methode erfordert jedoch viel Arbeit und der Raum und die Umgebung müssen mehr oder weniger frei von Störungen sein. Bei dichteren Filtern war es notwendig, eine Lichtquelle von hoher Intensität zu verwenden, um in der Nähe von 700 mμ eine ausreichende Energie zu erhalten, die einwandfreie Galvanometerablesungen ermöglicht. Diese Intensität verursachte eine starke Erhitzung des zu untersuchenden Materials, insbesondere bei Farbstofflösungen, und bisweilen trat ein Ausbleichen der Farbstoffe ein, bevor der Versuch beendet war.

Es ist klar, daß mit photographischem Material, das für das infrarote Gebiet (700—1000 mμ) empfindlich ist, spektralphoto-

Fig. 2.

Anordnung des Spektrographen, des Photometers und der Bogenlampe von hoher Intensität für die Spektralphotometrie.

metrische Messungen in diesem Gebiet auf photographischem Wege ausgeführt werden können. Den Apparat, der für diesen Zweck konstruiert wurde, zeigen Figg. 2 und 3. Er besteht aus einem Drei-Prismenspektrographen (*S*), der von Heele hergestellt wurde, an dessen Kollimatorspalt ein von Bellingham und Stanley (7) fabriziertes Polarisationsphotometer angeordnet ist. Die optischen Achsen der Polarisationsprismen (*A* und *B*) sind geneigt und in ihrem Schnittpunkt ist die Lichtquelle aufgestellt. Mittels eines total reflektierenden Prismas wird das Strahlenbündel *B* dem Strahlenbündel *A* parallel gemacht, und auf diese Weise der untere Teil des Spaltes durch das Licht beleuchtet, das durch das System *B* hindurchgegangen ist. Das optische System des Spektrographen entwirft daher auf der Plattenebene zwei Spektren, die neben-

einander liegen und von denen das eine durch die durch das System A hindurchgegangenen Strahlen entsteht, das andere durch die des Systems B. Durch Drehen des Nicols in dem System A um seine optische Achse kann die Intensität des Spektrums A' verändert und auf jeden gewünschten Wert in bezug auf die Helligkeit des Spektrums B' eingestellt werden.

Um spektralphotometrische Messungen in diesem Gebiete in befriedigender Weise ausführen zu können ist es notwendig, ein optisches System zu verwenden, das eine relativ hohe Dispersion besitzt, damit die Strahlen von verschiedener Wellenlänge so getrennt werden können, daß die Messungen genügend genau sind. Wenn man ein System von großer Dispersion verwendet, so ist es schwierig, in dem Spektrum eine ausreichende Energiedichte zu er-

Fig. 3.

Schema des Spektralphotometers.

halten. Der Erfolg beim Arbeiten mit der hier beschriebenen Methode hängt in hohem Maße davon ab, daß man eine Lichtquelle von äußerst hoher Flächenhelle verwendet, die in dem durch die dispergierte Strahlung gebildeten Spektrum eine relativ hohe Energiedichte ergibt. Die Lichtquelle L (Fig. 4) ist eine Sperry-Submarinlampe Type D für 110 Volt und einer Stromstärke von 35 Ampere, die einen Lichtbogen von hoher Intensität hat. Sie arbeitet vollkommen automatisch und nach Bassett (9) übertrifft der Krater dieses Bogens die Sonnenscheibe etwas an Flächenhelle; der für dessen Wert angegebene Faktor beträgt 920 Kerzen pro Quadratmillimeter. Diese Lichtquelle hat sich als vollkommen befriedigend erwiesen, obgleich sich die Helligkeit mit der Zeit etwas verändert. Messungen haben ergeben, daß die Helligkeit des Kraters um annähernd $\pm 5\,\%$ variiert. Die Periode dieser Helligkeitsveränderung ist jedoch relativ kurz, so daß, wenn man die Helligkeit während einer Zeitdauer von mehreren Sekunden mißt, und das Mittel nimmt,

der Durchschnittswert von einer Exposition zur anderen konstanter ist, als es der obige Wert angibt.

Die Arbeitsweise bei der Messung der spektralen Absorption ist im wesentlichen die gleiche, wie sie von Howe (10) und anderen angegeben wurde, die das Hilgersche Spektrometer und den Quarzspektrographen verwendeten. Die zu messenden Lösungen oder Filter werden in das Strahlenbündel BB' eingeschaltet, und man macht nun eine Reihe von Aufnahmen des Spektrums. Vor der Einschaltung des Objektivs wird das System so adjustiert, daß, wenn die Ebene des polarisierenden Nicols A der Ebene des Analysators in dem Strahlenbündel AA' parallel ist, die beiden Spektren, die

Fig. 4.
Polarisationsphotometer von Bellingham und Stanley.

Seite an Seite auf der photographischen Platte entstehen, von gleicher Helligkeit sind. Nun kann durch Drehen des Polarisationsprismas A die Intensität des Absorptionsspektrums in jedem gewünschten Grade verringert werden. Das Drehen des Polarisationsprismas A ist also der Einschaltung einer bekannten Dichte in das Strahlenbündel AA' gleichwertig. Nachdem man das zu messende Objekt in das Strahlenbündel BB' eingeschaltet hat, macht man eine Reihe von Aufnahmen, indem man das Polarisationsprisma A so einstellt, daß es einer Reihe von genau bekannten Dichtigkeitswerten äquivalent ist. Die Einstellungen für jede gewünschte Reihe von Dichtigkeitswerten werden mit Hilfe der Formel

$$D = \log \frac{1}{\cos^2 A}$$

berechnet, in der D die Dichte und A den Winkel zwischen den Ebenen des Polarisators und des Analysators bezeichnet. Die Dichte wird durch die folgende Gleichung definiert:

$$D = \log \frac{1}{T},$$

in der T der Durchlässigkeitsfaktor ist.

In der folgenden Tabelle ist ein typischer Bericht über die Untersuchung einer Kryptocyaninlösung wiedergegeben, die die Daten einer Versuchsreihe mit dem Photometer zeigt.

Dichte	Einstellung des Photometers korrigiert für die Absorption im Photometer	Belichtung
0	36,0	5 Sek.
0,1	43,5	5
0,2	49,8	10
0,3	54,9	20
0,4	59,1	40
0,8	71,2	60
1,2	78,3	90
1,6	82,6	120
2,0	85,3	180

Nach der Entwicklung der Platten werden die Wellenlängen bestimmt, bei denen die photographische Dichte in jedem Paar der aneinander grenzenden Spektren gleich groß ist (Fig. 5), und dann gegen die entsprechenden Dichten aufgetragen. Beachtenswert ist, daß dieses Verfahren frei von Fehlern ist, die sich daraus ergeben können, daß das Reziprozitätsgesetz nicht gilt, oder eine Folge der Wirkung einer intermittierenden Belichtung sind. Ferner wird die Gleichheit der Dichte an Punkten bestimmt, die auf der photographischen Platte unmittelbar aneinander grenzen und so wird jeder mögliche Fehler ausgeschaltet, den Unterschied in der Empfindlichkeit der photographischen Platte an ihrer Oberfläche und Unterschiede in dem Grade, bis zu dem die einzelnen Belichtungen entwickelt werden, zur Folge haben können.

Es könnte sich nun die Frage ergeben, ob das Kalzitprisma des Photometers eine selektive Absorption besitzt. Nach unseren Untersuchungen scheint man dieselbe vernachlässigen zu können, da sich stets eine ausgezeichnete Übereinstimmung ergab, wenn die photographischen Messungen mit denjenigen verglichen wurden, die nach visuellen oder radiometrischen Methoden ausgeführt wurden.

S. B. Nicholsen und C. Pettit (11) vom Mount Wilson-Observatorium verdanken wir Angaben über die Durchlässigkeit von Kalzit, die zeigen, daß es bis zur Wellenlänge 2000 mμ nicht selektiv ist.

Die in Fig. 6 wiedergegebenen Absorptionskurven von fünf Farbstoffen, die zum Sensibilisieren von Emulsionen für Rot und

Fig. 5.

Absorptionsspektrum einer Lösung von Filter-Blaugrün (1 : 1500); die weißen Punkte geben die Wellenlänge von gleicher photographischer Dichte an.

Infrarot Verwendung finden, wurden auf Grund der Daten konstruiert, die in der oben beschriebenen Weise erhalten wurden. Sie sind insofern von besonderem Interesse, als sie den Zusammenhang zwischen dem Absorptionsband und dem Gebiet der maximalen Empfindlichkeit zeigen (12). Die Ergebnisse früherer Messungen, die mittels radiometrischer Methoden zur Bestimmung der Wellenlänge der maximalen Absorption ausgeführt wurden, waren unbefriedigend, und zwar zumindest bei der Konzentration der Farb-

stoffe, in der diese zweckmäßig Verwendung finden, da die in der Nähe der Endpunkte des Absorptionsbandes durchgelassene Energie für genaue Messungen bei weitem zu gering war.

Fig. 6.
Absorptionskurven von für Rot und Infrarot sensibilisierenden Farbstoffen.

Typische grüne und blaue Farbstoffe haben die in Figg. 7 und 8 wiedergegebenen Absorptionskurven; Fig. 9 zeigt die Kurven ver-

Fig. 7.
Absorptionskurven von typischen blauen Farbstoffen.

schiedener **Wratten-Filter**, die für die Zwecke der unsichtbaren Signalisierung und die Photographie infraroter Strahlungen (13) hergestellt wurden. Um beim Photographieren mit infraroten Strahlen

Fig. 8.

Absorptionskurven von typischen grünen Farbstoffen.

Fig. 9.

Absorptionskurven von Wratten-Rot- und -Infrarotfiltern.

die maximale Wirkung zu erreichen, ist es notwendig, Filter zu verwenden, die scharf begrenzte Bezirke herausfiltern, d. h. auf der infraroten Seite des Absorptionsbandes steile Absorptionskurven aufweisen. Bei unseren Untersuchungen haben wir gefunden, daß eine Neocyaninlösung in Verbindung mit dem Wratten-Filter Nr. 87 zur Absorption der sichtbaren und ultravioletten Strahlen beim Photographieren infraroter Strahlen von der Wellenlänge 800—1000 mμ gute Dienste leistet.

Abschließend kann gesagt werden, daß das Verfahren von den meisten Nachteilen der photographischen Methode frei zu sein scheint und in Verbindung mit Methoden, die früher in der Literatur beschrieben wurden, es ermöglicht, photographische Platten für spektralphotometrische Messungen innerhalb eines Gebietes, das sich von 200—900 mμ erstrekt, zu verwenden.

Literatur.

1) Spectrophotometry. J. O. S. A. **10**, 222, 1926; **11**, 359, 1925.

2) L. A. Jones, A New Method for Photographic Spectrophotometry J. O. S. A. **10**, 561, 1925.

3) M. L. Dundon, A. L. Schoen, R. M. Briggs, Neocyanine. A New Sensitizer for the Infrared. J. O. S. A. **12**, 397, 1926.

4) L. A. Jones and J. I. Crabtree, Panchromatic Negative Film for Motion Pictures. Trans. S. M. P. E., Oct. 1926.

5) J. A. Ball, Trans. S. M. P. E. No. 22, 21, 1925.

6) Luckiesh & Pacini, Light and Health, Pub. by the Williams & Wilkins Co., 1926.

7) Spectrometric Apparatus. Bellingham & Stanley Ltd. 71 Hornsey Rise, London N. 19.

8) Made by the Sperry Gyroscope Co., Brooklyn, N. Y.

9) P. R. Bassett, The High Power Arc in Motion Pictures. Trans. S. M. P. E. No. 11, 79, 1920.

10) H. E. Howe, On a Modification of the Hilger-Sector Photometer Method for Measuring Ultraviolet Absorption and Its Application in the case of Certain Derivatives of Fluoran. Physical Review 8, 674, 1916; Bureau of Standards. Sci. paper No 440; Tech. paper No. 148.

11) S. B. Nicholsen and E. Pettit, Physical Rev. **22**, 199; ferner eine unveröffentlichte Mitteilung der Autoren.

12) M. L. Dundon, Color Sensitizing Photographic Plates by Bathing.

13) C. E. K. Mees, The Color Sensitivity of Photographic Materials. J. Frank. Inst. **201**, 545, 1926.

Oktober 1926.

Eingegangen am 14. Dezember 1926.

Über die Messung des Auflösungsvermögens photographischer Schichten.

Von

Otto Sandvik.

Mit 7 Figuren im Text.

(Mitteilung Nr. 289 des Forschungslaboratoriums der Eastman-Kodak Co. Veröffentlicht durch die technische Abteilung der Kodak G. m. b. H. Berlin.)

Das Auflösungsvermögen einer photographischen Schicht kann qualitativ definiert werden als ihre Fähigkeit, feine Details im Bilde wiederzugeben. Viele Methoden, die auf direkter Messung beruhen oder auch durch allgemeine Definitionen begründet waren, wurden angewandt, um bestimmte qualitative Angaben über das Auflösungsvermögen zu erhalten. Eine sehr umfassende Abhandlung darüber stammt von F. E. Ross (1).

Im allgemeinen nimmt man heute irgendein Testobjekt verkleinert auf und beobachtet dann das Verhalten des photographischen Materials.

Das Sektoren-Test, auch Fächer-Testobjekt genannt (fan-test), besteht aus Sektoren, die abwechselnd dunkel und hell sind, dabei gleiche Breiten zeigen (2). Das Parallel-Linien-Testobjekt (3) hat eine

Reihe paralleler Linienpaare von verschiedenen Abständen. Das Auflösungsvermögen wird durch die Anzahl der pro Millimeter aufgelösten Linien bestimmt. Es wird verschiedentlich angenommen, daß nur die Periodizität, d. h. die Entfernung zwischen den Mittelachsen der Linien, nicht das Verhältnis der Breite der Linien zu den Zwischenräumen, die Auflösbarkeit der Linienpaare bedingt. Diese Zeilen geben Resultate der Versuche mit parallelen Linienpaaren wieder, die angestellt wurden, um die Gültigkeit obiger Annahme zu prüfen. Fig. 1 zeigt das Testobjekt, das aus 16 Gruppen von parallelen Linien besteht. Jede Gruppe hat drei dunkle Linien und zwei helle Zwischenräume. Die Entfernung zwischen den Längsachsen einer Linie und eines angrenzenden Zwischenraumes sei mit d bezeichnet, dabei ist das Maß von d in allen Gruppen des Testobjektes dasselbe.

Fig. 1.

Das Verhältnis der Breite des Zwischenraumes zu den Linien ist für jede Gruppe verschieden. A soll dieses Verhältnis bezeichnen und es ist

$$A = \frac{\text{Breite des Zwischenraumes}}{\text{Breite der Linie}}.$$

Tabelle 1 zeigt die Werte von *A*, die von 10,7—0,13 reichen. Es wurde eine Anzahl von Testobjekten hergestellt, die dem in Fig. 1 wiedergegebenen ähnlich sahen, sich jedoch in der Größe von ihm unterschieden. Der Wert für *A* für jede Gruppe Linien ist daher in allen Testobjekten derselbe, ungeachtet ihrer Größe, aber *d*, der Zwischenraum, ist verschieden, ist nämlich der Größe des gesamten Objektes direkt proportional. In den einzelnen Testobjekten ist *d* also für alle Liniengruppen konstant. Der Wert für *d* wurde bei den Testobjekten von verschiedener Größe innerhalb weiter Grenzen variiert, so daß man alle photographischen Schichten vom feinsten bis zum gröbsten Auflösungsvermögen untersuchen konnte.

Tabelle 1.

Eastman-Platte 33.

Testobjekt		Auflösungsvermögen			
A	$\log A$	$T_d = 1$	$T_d = 2$	$T_d = 4$	$T_d = 8$
10,7	1,03	14	14	14	20
7,94	0,90	20	—	20	—
5,75	0,76	28	20	—	—
4,68	0,67	—	—	—	28
4,27	0,63	—	—	28	—
3,72	0,57	—	28	—	—
2,51	0,40	42	—	—	—
2,30	0,36	—	—	42	42
1,82	0,26	53	42	—	—
1,20	0,08	—	—	53	53
1,00	0,00	—	53	—	—
0,79	$\bar{1}$,90	70	—	—	—
0,55	$\bar{1}$,74	—	—	—	70
0,40	$\bar{1}$,60	83	70	70	—
0,21	$\bar{1}$,32	—	83	83	83
0,13	$\bar{1}$,10	—	—	—	—

Die vom Testobjekt gemachten Aufnahmen auf photographischen Schichten wurden mit einer Verkleinerungskamera hergestellt, die eine zwanzigfache Verkleinerung gestattete. Die mikroskopische Untersuchung einer Serie von Aufnahmen dieser Testobjekte mit verschiedener Periodizität, *d*, ergab die Werte für *A*, das Auflösungsvermögen des jeweiligen Materials für Liniengruppen verschiedener Abwessungen. Wenn *d* (in Millimetern angegeben) die Zwischenraumkonstante für die jeweilige Tabelle ist, die gerade aufgelöst

wurde, so ergibt sich R (das Auflösungsvermögen) durch folgende Formel:

$$R = \frac{1}{d} \cdot \frac{1}{0,05}.$$

K. Huse (4) hat nachgewiesen, daß das Auflösungsvermögen in hohem Maße von der Belichtung abhängt. Bei kurzen und langen Belichtungszeiten ist es verhältnismäßig gering, erreicht aber bei Mittelwerten ein deutliches Maximum; kann jedenfalls um 60% (oder mehr) des Maximums differieren. Es ist üblich, das Auflösungsvermögen eines Materials mit dem Maximalwert anzugeben, der bei der Optimalbelichtung gewonnen wird. Um experimentell die mit 1 bezeichnete Belichtungszeit zu bestimmen, muß man logischerweise bei der Herstellung der verkleinerten Aufnahme des Testobjektes verschiedene Bilder herstellen, deren Belichtungszeiten einen verhältnismäßig großen Spielraum umfassen.

Nach Huse hat auch die Entwicklungszeit einen großen Einfluß auf das Auflösungsvermögen. Weil es wünschenswert ist, zu prüfen, ob das Verhältnis zwischen Auflösungsvermögen und der Periodizität des bei der Messung benutzten Testobjektes von der Entwicklungszeit abhängt, muß man entsprechende Messungen an Negativen anstellen, die verschieden lange entwickelt wurden. Der Grad, bis zu dem ein photographisches Material entwickelt wurde, wird gewöhnlich mit genügender Genauigkeit in Gammawerten ausgedrückt, der Steilheit der charakteristischen Kurve ($D = f[\log E]$). Das Auflösungsvermögen hängt jedoch noch von weiteren Entwicklungsfaktoren ab, wie z. B. von der reduzierenden Substanz, auch von der Zusammensetzung der Entwicklerlösungen usw.

Diese Entwicklungsbedingungen werden für unsere Zwecke am zweckmäßigsten durch die Angabe der Zusammensetzung des Entwicklers, durch die Temperatur und durch die Entwicklungszeit festgelegt. Es wurde bei diesen Versuchen ein Ansatz nach folgender Formel benutzt (bei 20° C): $M \cdot Q$-Entwickler:

Elon	1 g
Hydrochinon . . .	9 g
Sulfit	75 g
Pottasche	25 g
Bromkalium . . .	5 g
Wasser, auffüllen bis	1000 ccm

Die Arbeitsweise bei der Untersuchung eines bestimmten Materials bestand darin, von den Testobjekten von verschiedener Größe

eine Reihe von Aufnahmen zu machen. Bei der Aufnahme eines jeden Testobjektes wurde eine Reihe von 9 verschiedenen Belichtungszeiten gemacht, derart, daß jede nächste doppelt so lang war. Vier solcher Serien wurden auf jedem Material mit jedem Testobjekt gemacht, eine davon wurde dann eine Minute lang entwickelt, die anderen 2, 4 und 8 Minuten lang.

Fig. 2 zeigt die Vergrößerung eines Negativs aus einer Serie der angeführten Belichtungen. Die Gruppe unten links zeigt das

Fig. 2.

Ergebnis bei einer Minimalbelichtung und soll willkürlich mit Nr. 1 bezeichnet werden. Die Gruppe daneben hat die doppelte, die nächste die vierfache usw., so daß die Gruppe oben rechts 256mal so lange wie die in der oberen rechten Ecke belichtet wurde. Fig. 2 wurde auf Eastman-Platte 40 erhalten, sie zeigt die erheblichen Unterschiede im Auflösungsvermögen bei Belichtungsänderungen; diese Figur zeigt aber auch deutlich, daß die Optimalbelichtung — mit Rücksicht auf die Erzielung eines Maximums des Auflösungsvermögens — zum großen Teil von *A* abhängt,

also dem Verhältnis von Linie und Zwischenraum des benutzten Testobjektes.

Jede Stufe wurde auf den in der beschriebenen Weise erhaltenen Negativen mikroskopisch untersucht und auf diese Weise das Auflösungsvermögen des Materials für Gruppen von parallelen und geraden Linien mit verschiedenen Werten von A bestimmt; das Ergebnis für die Eastman-Platte 33 zeigt die Tabelle 1. In der Spalte unter „Testobjekt" sind die relativen Werte des Verhältnisses von Linie und Zwischenraum angegeben. In der Spalte unter „Auflösungsvermögen" zind Zahlen verzeichnet, die pro Millimeter die auflösbaren Linien angeben, entsprechend den verschiedenen Werten

Fig. 3.

von A bei Platten, die verschieden lang entwickelt wurden. Man kann nun das Verhältnis zwischen Auflösungsvermögen (für eine bestimmte Entwicklungszeit) und A (dem Verhältnis von Linie und Zwischenraum) bestimmen. In Fig. 3 sind die Daten von Tabelle 2 graphisch dargestellt, wobei zu beachten ist, daß dabei das Auflösungsvermögen als eine Funktion von log A als gerade Linie erscheint. Die Kurven in Fig. 3 entsprechen den verschiedenen Entwicklungszeiten. Um Irrtümer zwischen den Werten für verschiedene Entwicklungszeiten zu vermeiden, sind sie seitlich angeordnet; das wirkliche Verhältnis zu der log A-Skala ist dann durch kurze vertikale Striche gekennzeichnet, die durch jede Kurve gehen und mit 0,0 bezeichnet sind. So kann durch Ablesen des Ordinatenwertes

der Kurve, wo $A = 0{,}0$ ($A = 1{,}0$) das Auflösungsvermögen des betreffenden Materials erhalten werden, und zwar in der Anzahl der pro Millimeter aufgelösten Linien, wenn die Breite der Linie gleich der des Zwischenraumes ist. Diese Werte sind in der ersten Reihe der Tabelle 6 wiedergegeben.

Tabelle 2.

Eastman-Platte 40.

Testobjekt		Auflösungsvermögen			
A	log A	$T_d = 1$	$T_d = 2$	$T_d = 4$	$T_d = 8$
10,7	1,03	14	14	14	14
7,94	0,90	20	—	—	—
5,75	0,76	—	20	20	20
3,72	0,57	28	—	28	28
3,02	0.48	—	28	—	—
2,30	0,36	42	—	—	—
1,20	0,08	—	42	42	42
1,00	0,00	53	—	—	—
0,79	$\bar{1}$,90	—	—	53	53
0,55	$\bar{1}$,74	70	—	—	—
0,40	$\bar{1}$,60	—	53	—	—
0,21	$\bar{1}$,32	—	70	—	70
0,13	$\bar{1}$,10	—	—	70	—

Tabelle 3.

Eastman-Speedway-Platte.

Testobjekt		Auflösungsvermögen		
A	log A	$T_d = 2$	$T_d = 4$	$T_d = 8$
5.75	0,77	14	—	—
4,68	0,57	20	20	14
2,20	0,34	28	—	—
1,20	0,08	—	28	—
0,79	$\bar{1}$,90	—	—	28
0,55	$\bar{1}$,74	42	—	—
0,38	$\bar{1}$,58	53	42	—
0,28	$\bar{1}$,44	—	—	42
0,13	$\bar{1}$,10	—	53	53

Die anderen Tabellen 2—5 zeigen diese Daten für andere photographische Schichten. Diese Daten sind in Fig. 4—7 graphisch dargestellt. In allen Fällen ist das Verhältnis des Auflösungsvermögens für bestimmte Entwicklungszeit zu log A durch eine gerade Linie klar wiedergegeben. Die Steilheit der Linien unter-

Tabelle 4.

Eastman Superspeed Portrait Film.

Testobjekt		Auflösungsvermögen		
A	log A	$T_d = 2$	$T_d = 4$	$T_d = 8$
10,7	1,03	14	14	14
7,94	0,77	20	20	20
4,68	0,57	28	28	—
2,51	0,40	—	—	28
1,20	0,08	42	42	42
0,79	$\bar{1}$,90	53	—	—
0,55	$\bar{1}$,74	—	53	53
0,21	$\bar{1}$,32	70	—	—

Fig. 4.

Tabelle 5.

Eastman Process-Platte.

Testobjekt		Auflösungsvermögen
A	log A	$T_d = 1$
10,7	1,03	20
5,75	0,76	28
2,51	0,40	42
1,20	0,08	53
0,55	$\bar{1}$,74	70
0,21	$\bar{1}$,32	83

scheidet sich bei verschiedenen Materialien bei verschiedenen Entwicklungszeiten nicht sehr, aber in einigen Fällen ist eine gewisse Neigung zu beobachten, daß bei kürzeren Entwicklungszeiten steilere

Tabelle 6.

Material	Auflösungsvermögen für $A = 1,0$				
	$T_d = 1$	$T_d = 2$	$T_d = 4$	$T_d = 8$	Mittel
Eastman 33	65	54	60	58	59
Eastman Process	58	—	—	—	58
Eastman 40	57	45	46	48	49
Eastman Speedway . . .	—	37	30	28	32
Superspeed Portrait . . .	—	47	45	45	46

Fig. 5.

Fig. 6.

Kurven als bei längerer Entwicklungsdauer entstehen. Es erscheint nötig, diese Veränderung der Steilheit der Linien des näheren zu

untersuchen, um Genaueres festzustellen und ihre Bedeutung zu ermitteln.

Aus den Daten scheint also hervorzugehen, daß Schichten von hoher Empfindlichkeit steilere Kurven ($R = f[\log A]$) ergeben, als solche von geringerer Empfindlichkeit. Es ist wahrscheinlich, daß diese Veränderung der Steilheit in gewisser Weise von der Körnigkeit abhängt und von der Verteilung der Korngrößen und der Empfindlichkeit des Kornes.

Bevor man endgültige Beziehungen zwischen der Steilheit dieser Kurven und der Lichtempfindlichkeit, den Korneigenschaften oder

Fig. 7.

der Steilheit der charakteristischen Kurve ($D = f[\log E]$) bestimmt, müssen eingehende Untersuchungen die Materie klären.

In der Tabelle 6 wird der Wert des Auflösungsvermögens für ein Testobjekt gezeigt, in dem $A = 1{,}0$ ist. Diese Werte sind direkt von der Kurve in Fig. 3—7 abzulesen. Wie schon erwähnt, besteht bei kürzerer Entwicklung die Neigung, daß ein höheres Auflösungsvermögen erhalten wird als bei längerer Entwicklung. In der Praxis, wo hohe Kontraste notwendig sind, ist es gewöhnlich unmöglich, dieses hohe, durch kurze Entwicklung bedingte Auflösungsvermögen auszunutzen.

Die Daten legen also endgültig die direkte Beziehung fest zwischen den Werten des Auflösungsvermögens und dem (in den

betreffenden Testobjekten) benutzten Verhältnis von Linie und Zwischenraum. Diese Unterschiede des Auflösungsvermögens sind beträchtlich, zeigen sie doch in einigen Fällen bei Verhältniswerten von 0,1—10,0 das Achtfache (10:80). Es ist deshalb einleuchtend, daß jeder Auflösungswert, der durch irgendeine Testmethode der Linientype (konvergierendes „fan"-Test oder parallele Linien) sinnlos ist, wenn er nicht durch eine genaue Bestimmung des Verhältniswertes A ergänzt wird.

Der Mangel an Übereinstimmung (5) zwischen Auflösungswerten, die mit dem Fan-Testobjekt und dem aus parallelen Linien gebildeten Testobjekt erhalten wurden, ist zum Teil dem Umstand zuzuschreiben, daß in dem letzteren die Breite der Linie häufig viel geringer als die der Zwischenräume war. Dies allein genügt aber nicht, um die gewaltigen Unterschiede zu erklären, die beobachtet wurden.

Das Fan-Testobjekt ist das praktischere zur Bestimmung von Auflösungswerten, aber das Testobjekt mit parallelen Linien (bei der die Linien und Zwischenräume von gleicher Breite sind) erweist sich als Standard zweckmäßiger. Ein Sektoren-Testobjekt könnte so gezeichnet werden, daß die schwarzen Sektoren breiter sind als die hellen, so daß die Ergebnisse der beiden Testobjekte gleich werden.

Beträchtliche Schwierigkeiten ergaben sich bei der Herstellung von kleinen Testobjekten, die genügende Genauigkeit hatten. Es wird jetzt eine neue Kamera konstruiert, die eine 60fache Verkleinerung gestattet, statt der bisherigen 20fachen. Beim Arbeiten mit dieser neuen Kamera können die Testobjekte deshalb dreimal größer gezeichnet werden. Die Untersuchungen mit diesem neuen Hilfsmittel werden das Problem weiter klären.

Figurenerklärungen.

Fig. 1. Testobjekt mit parallelen Linien.

Fig. 2. Eine Reihe von Aufnahmen dieser Testobjekte auf Eastman-Platten 40, bei denen die Belichtung ums Doppelte steigt.

Fig. 3—7. Kurven, die die Beziehung zeigen zwischen Auflösungsvermögen und dem Logarithmus des Verhältnisses: Breite der hellen Linien zu der der dunklen

Zwischenräume, und zwar für verschiedene Entwicklungszeiten. Die vertikale, mit 0,1 bezeichnete Linie gibt den Punkt der Kurve an, wo der Wert des Logarithmus dieses Verhältnisses gleich null ist.

Literatur.

1) Ross, F. E., The Physics of the Developed Photographic Image, Chap. IV, Monograph No. 3 from the Research Laboratory of the Eastman Kodak Company.

2) Mees, C. E. K., Physics of the Photographic Process. J. Frank. Inst. **179**. 141. 1915.

3) Ross, F. E., a. a. O., S. 146.

4) Huse, K., Photographic Resolving Power. J. O. S. A. **1**. 119, 1917.

5) Ross, F. K., a. a. O., S. 146.

Oktober 1926.

Eingegangen am 19. Dezember 1926.

Bücherbesprechung.

Handbuch der physikalischen Optik. Herausgegeben von E. Gehrcke. Band II, erste Hälfte. 480 S. mit 166 Abb. im Text. Leipzig 1927, J. A. Barth. M. 37,50.

Schnell ist dem auf S. 308 angezeigten Band I 1 ein weiterer stattlicher Teil des Handbuches gefolgt. Er umfaßt die chemischen Wirkungen des Lichts (K. F. Bonhoeffer), die Bromsilberplatte (W. Meidinger), die technischen Reproduktionsverfahren (O. Mente), die Farbenphotographie (E. Lechmann), die Spektralanalyse (E. Einsporn), die Feinstruktur der Spektrallinien (G. Hansen), die Lumineszenz: Phosphoreszenz, Fluoreszenz, chemisches Reaktionsleuchten (R. Tomaschek), die Anregungsspannungen von Spektrallinien und die Ionisierungspotentiale E. Einsporn), die Seriengesetze der Linienspektren (K. W. Meissner). — Der Ref. muß sich vorerst auf einige kurze Bemerkungen beschränken. Zunächst ist mit Genugtuung festzustellen, daß in einem physikalischen Handbuch der wissenschaftlichen und der angewandten Photographie ein solch breiter Raum (fast $^1/_5$ des Bandes) zur Verfügung gestellt

worden ist. Der Ref. hofft, daß die übersichtlichen Darlegungen die Erkenntnis von der Wichtigkeit wissenschaftlich-photographischer Untersuchungen verbreiten und vertiefen werden; daß es an dieser Erkenntnis in Deutschland noch mangelt, zeigt das Fehlen unserer Zeitschrift in vielen Büchereien physikalischer und physikalisch-chemischer Institute, ein Umstand, der die unerfreulichen Erscheinungen zeitigt, daß einerseits in unserer Zeitschrift veröffentlichte Abhandlungen oft unberücksichtigt bleiben, andererseits die Fachgenossen ihre einschlägigen Untersuchungen unter Umgehung der eigentlichen Sammelstätte in den verschiedenartigsten anderen Zeitschriften unterbringen. Die deutsche photographische Forschung hat aber angesichts der wohlorganisierten Arbeit und Publizistik des Auslandes alle Veranlassung zur Konzentration. — Sodann soll zunächst auf das bei aller Kürze klare und reichhaltige Kapitel „Chemische Wirkungen des Lichts" hingewiesen werden, das in einem physikalischen Werk durchaus am Platze ist, nachdem wichtige theoretische Grundlagen und experimentelle Methoden von Physikern geschaffen und ausgezeichnete Spezialuntersuchungen von solchen durchgeführt worden sind. — Schließlich möchte der Ref. noch den schönen Abschnitt über die Lumineszenzvorgänge hervorheben; er läßt mit Deutlichkeit erkennen, daß die theoretische Deutung dieser Leuchterscheinungen, die lange „im Dunkel" lagen, in den letzten Jahren dank der modernen Elektronik wesentliche Fortschritte gemacht hat. Von Wichtigkeit wäre es wohl, festzustellen, ob allgemein auch in flüssigen und festen Systemen beim Hinzutritt eines Elektrons zu einem Ion eine (ev. im Unsichtbaren gelegene) Emission stattfindet; gewisse Reaktionsstrahlungen, Lumineszenzen bei der Elektrolyse u. a. lassen diese Vorstellungen als nicht ausgeschlossen erscheinen. Bei der Tribolumineszenz stellt der Verf. zwei Erklärungsmöglichkeiten zur Diskussion: 1. Erregung der Kristalle bzw. des umgebenden Mediums durch elektrische Entladungen; 2. Rückkehr gehobener Elektronen durch mechanische Erschütterung; vielleicht können Versuche, die Entladungen im Verstärkerkreis nachweisbar zu machen, eine Entscheidung bringen. — Über die spektroskopischen Abschnitte wird nach Erscheinen der weiteren Bände näher berichtet werden. K. Schaum.

Für die Redaktion verantwortlich: Prof. K. Schaum in Gießen.

XXIV. Band

Heft 10 u. 11

ZEITSCHRIFT

für

wissenschaftliche Photographie Photophysik und Photochemie

Unter Mitwirkung befreundeter Fachgenossen

insbesondere von

H. Kayser
o. em. Professor an der Universität Bonn

herausgegeben von

K. Schaum
o. ö. Professor an der Universität Gießen

1927

Verlag von Johann Ambrosius Barth in Leipzig
Salomonstraße 18b

Bestellungen auf die Zeitschrift werden von allen Buchhandlungen und von der Verlagsbuchhandlung entgegengenommen. Der Abonnementspreis beträgt pro Band im In- und Ausland Rm. 24.—, bei direkter [illegible] einschließlich Porto im Inland [illegible] 80, im Ausland Rm. 25.20.

Inhaltsverzeichnis.

Originalarbeiten.

Anfragen und Manuskriptsendungen sind zu richten an

Professor Dr. K. Schaum, Gießen, Wilhelmstr. 14.

Die Redaktion bittet die Verfasser einschlägiger Werke und Monographien sowie deren Verleger um Zusendung von Rezensionsexemplaren, damit eine schnelle und vollständige Berichterstattung möglich ist.

Für die Aufnahme von Dissertationen gelten besondere Bedingungen, welche vom Verlag bekanntgegeben werden.

Zeitschrift für wissenschaftliche Photographie, Photophysik und Photochemie

XXIV. Band. 1927. Heft 10 u. 11.

ADOLF MIETHE †

Am 5. Mai, morgens $2^1/_2$ Uhr, verschied nach längerem Kranksein, dennoch völlig unerwartet, infolge Herzschwäche der Geheime Regierungsrat Dr. phil. ADOLF MIETHE, ordentlicher Professor an der Technischen Hochschule in Berlin-Charlottenburg. Die Folgen eines fast zwei Jahre zurückliegenden Eisenbahnunfalls hatten den körperlich und geistig gleich rüstigen, lebhaften Mann seit 10 Wochen ans Bett gefesselt, ohne hindern zu können, daß der regsame Geist täglich arbeitete und Arbeitspläne für die Zukunft schmiedete, bis das versagende Herz diesem einzigartig arbeitsreichen Leben das Ziel setzte.

Es sind gerade 5 Jahre verflossen, seitdem wir in ausführlicher Form der Verdienste MIETHEs gedachten (Zeitschr. f. wiss. Phot. **21**. 193. 1922). Damals galt es, dem 60jährigen durch ein Sonderheft unserer Zeitschrift dankbare Verehrung zu beweisen. Seitdem war die Arbeitskraft dieses Mannes nicht erlahmt, und nur eine Verkettung unglücklicher Umstände hat sein Leben beendet.

Inzwischen sind aus MIETHEs Feder einige kleinere Lehrbücher, photographischen Sonderzwecken angepaßt, hervorgegangen, und die Reihe seiner schöngeistigen Schriften ist durch die Bücher „Spitzbergen, das Alpenland im Eismeer“ (1925) und „Das Land der Pharaonen“ (1925) bereichert worden, beide Werke ausgestattet mit Dreifarbendrucken nach eigenen Aufnahmen und mit farbigen Bildern nach Pastellmalereien von seiner Hand.

MIETHEs wissenschaftliches Denken und Arbeiten der letzten Jahre erstreckte sich auf das Problem der Gewinnung von Gold aus Quecksilber; diese vielfach besprochenen Arbeiten waren beim Tode MIETHEs noch in vollem Gange.

Seine letzte Veröffentlichung befaßte sich mit der Photographie von Fossilien bei ihrem eigenen Fluoreszenzlicht (Photogr. Korresp. 1927, S. 69 und demnächst Paläontologische Zeitschrift); mit Hilfe des Lichtes der Analysenquarzlampe konnte MIETHE neue Untersuchungsmöglichkeiten an Versteinerungen angeben. Diese, wie viele andere Arbeiten wurden durch seinen jähen Tod unterbrochen.

Das Lebensbild MIETHEs wäre nur einseitig, wenn wir ihn nur als erfolgreichen Wissenschaftler und Gelehrten betrachten wollten; denn gleich wertvoll war MIETHE auch als Mensch; er war niemals der strenge Vorgesetzte, der einseitige, weltfremde Dozent; seine Natur war Leben und Freude, sein Wesen Güte und Freundschaft, er verstand jeden und alles, und niemand kam zu ihm, der nicht einen wertvollen Rat von ihm mitnahm. Seine Mitarbeiter und Schüler stehen an seinem Grabe, sie können es nicht fassen, daß dieses reiche, glückliche Leben ein so schnelles Ende gefunden, sie verlieren in MIETHE ihren unvergeßlichen Lehrer und Freund.

ERICH STENGER.

Beiträge zur Kenntnis des latenten Bildes.

Von

J. Eggert und J. Reitstötter.

Mit einer Figur im Text.

I.

In letzter Zeit ist von verschiedenen Seiten, besonders von S. E. Sheppard, festgestellt worden, daß die bei der Reifung photographischer Emulsionen erfolgende Empfindlichkeitssteigerung derselben zum großen Teil auf der Einwirkung schwefelhaltiger Substanzen auf das Bromsilberkorn beruht, die sich in der Gelatine in geringen Mengen befinden (1). Gegen diese experimentellen Befunde sind mehrfache Einwände (2) erhoben worden, die S. E. Sheppard jedoch entkräften konnte (3).

Die Deutung dieser Erscheinung ist auf verschiedene Weise versucht worden. Daß die Wirkung der schwefelhaltigen Substanzen, die an der Oberfläche des Bromsilberkorns schwefelhaltige Silberverbindungen, z. B. Ag_2S, bilden, nicht auf einer Erhöhung des Lichtabsorptionsvermögens von AgBr beruht, daß sie auch nicht im Sinne einer spektralen Sensibilisation aufzufassen ist, wurde schon von S. E. Sheppard, A. P. H. Trivelli und R. P. Loveland nachgewiesen (4). Als einzig mögliche Wirkungsweise der schwefelhaltigen Substanzen betrachtet daher Sheppard die folgende: Die vom Bromsilber absorbierten Lichtquanten scheiden im Sinne des Äquivalentgesetzes pro 1 $h\nu$ 1 Silberatom ab. Befindet sich an der Oberfläche des lichtabsorbierenden Bromsilberkristalls ein Ag_2S-Keim der genannten Art, so vermag dieser zu bewirken, daß die Ag-Atome in seiner Nähe zur Abscheidung gelangen und sich nicht regellos über den ganzen Kristall verteilen, wie es nach den Gesetzen der Wahrscheinlichkeit zu erwarten wäre. Die Lichtabsorption selbst findet natürlich völlig regellos statt.

Diese Vorstellung Sheppards von der „zentripetalen" Wirksamkeit der Reifungskeime schließt sich befriedigend an eine Reihe von Anschauungen an, die auf Grund anderer Erscheinungen entstanden.

Einmal vertrat The Svedberg den Standpunkt, daß ein Korn erst entwicklungsfähig wird, wenn sich durch die Belichtung ein

Entwicklungszentrum bestimmter, minimaler, kritischer Größe gebildet hat (5).

Ferner wiesen H. Scheffers und unabhängig H. Arens (6) nach, daß die Solarisation auf einem Verteilungs-(Koagulations-)Effekt im Silberkeim beruht, wenn dieser beim Belichten des Korns eine gewisse Größe erreicht. Auf weitere Folgerungen dieser Erscheinungen wurde in anderem Zusammenhange aufmerksam gemacht (7).

Allen diesen Annahmen kommt die Vorstellung von K. Fajans (8) zu Hilfe, nach der bei Absorption eines $h\nu$ ein Elektron in Freiheit gesetzt wird, das nunmehr nahezu beliebig entfernt von dem Orte der Absorption ein Silberion entladen und damit ein Silberatom bilden kann.

In der Reifungstheorie von Sheppard laufen alle diese Anschauungen zusammen:

Fehlen einem Bromsilberkorn die Ag_2S-Keime, so wird die Bildung des für die Entwickelbarkeit des Korns erforderlichen kritischen Keims erst durch erheblich größere Lichtmengen erzielt, als bei solchen Körnern, die mit koagulationsfördernden Ag_2S-Keimen ausgestattet sind. Daß in der Tat die Möglichkeit einer Aggregation des Silbers besteht, geht einerseits aus den Befunden von Scheffers und Arens, andererseits aus der Vorstellung von Fajans hervor.

Es sei nicht verschwiegen, daß dieser Deutung andere Erklärungsversuche gegenüberstehen. M. P. E. Henry (9) setzt die Wirkung der schwefelhaltigen Substanzen in Parallele mit derjenigen von Jodsilber, das bei der Bildung von Mischkristallen mit Bromsilber Störungen in dem gemeinschaftlichen Gitter hervorruft; die „Desorientierung“ oder „Heterogenisierung“ des Gitters, die durch das Schwefelsilber verursacht wird, sollen dessen Zersetzung durch Licht, d. h. die Bildung von metallischem Silber erleichtern, wo hingegen ein ungestörtes Bromsilbergitter infolge seiner größeren Starrheit der zersetzenden Lichtwirkung mehr widersteht. Abgesehen davon, daß diese Anschauung dem photolytisch unveränderten Verhalten des Bromsilbers im emulsionierten und bindemittelfreien Zustand, d. h. bei Gegenwart und Abwesenheit von schwefelhaltigen Substanzen widerspricht (10), hat Sheppard (11) selbst seine Ansicht diesen Einwänden gegenüber verteidigt. Eine andere Ansicht ist auch von F. S. Toy (12) ausgesprochen worden, der die Vorstellung hat, daß die S-Keime als Katalysatoren bei der direkten Zerlegung des Bromsilbers durch Licht wirksam sind.

II.

Da, wie man aus dieser Übersicht erkennt, gegenwärtig die Meinungen noch nicht als übereinstimmend geklärt zu betrachten sind, möchten wir in folgendem durch die Mitteilung einiger Versuche dazu beitragen, die (an mehreren Stellen unabhängig voneinander aufgestellte) Koagulationstheorie des latenten Bildes weiter zu stützen. Wir greifen hierbei zurück auf eine Untersuchung der photographischen Wirkung des Methylenblaus, bei der wir auch bereits Gelegenheit hatten, auf die besondere photographische Wirksamkeit des Schwefels in dieser Verbindung hinzuweisen, die sich in diesem Falle allerdings in anderer Weise auswirkt (13). An Hand von früheren Versuchen Lüppo-Cramers (14) ließ sich zeigen, daß die schleiernde Wirkung dieser Substanz, sowie ihr Desensibilisationsvermögen auf die Empfindlichkeit der verwendeten Emulsion nahe bei der gleichen Menge anwesenden Farbstoffs einsetzt, nämlich dann, wenn sich unter den benutzten Versuchsbedingungen $3{,}5 \cdot 10^{-9}$ g Methylenblau pro Quadratzentimeter Schichtoberfläche oder $5 \cdot 10^{3}$ Farbstoffmolekeln pro Korn, entsprechend einer Kornoberflächenbedeckung von 0,4 % befinden (15). Mit anderen Worten bedeutet dies: Wenn die Bromsilberkörner im Mittel zu 0,4 % mit Methylenblau bedeckt sind, zeigt sich an der Emulsion unter den gleichen Entwicklungsbedingungen ein eben merklich größerer Schleier gegenüber der Platte ohne Farbstoffzusatz. Gleichzeitig beobachtet man einen geringen Rückgang der Schwellenempfindlichkeit. Zur Illustration dieser Erscheinung sei auf beifolgende Abbildung verwiesen, die einige wenige Emulsionen, die ganz willkürlich aus einer großen Anzahl vorgenommener Versuche herausgegriffen sind, enthält; Abszisse: lg t (je Abschnitt Faktor 2) Ordinate: Schwärzung. Die Kurve I kennzeichnet die Uremulsion, die übrigens ihrem Charakter nach derjenigen unserer früheren Untersuchung ähnelt. Die Kurve II entspricht den soeben genannten Farbstoffzusätzen; man erkennt die vergrößerte Schleierwirkung, sowie den Rückgang der Schwellenempfindlichkeit um den Faktor 8. Bei Kurve III endlich ist der Farbstoffgehalt der Emulsion auf das 10fache gesteigert. Dementsprechend erhöht sich die schleiernde Wirkung der Schicht, sowie der Empfindlichkeitsrückgang letzterer abermals um den Faktor 8.

Die schleiernde Wirkung des Methylenblaus ist wohl so zu deuten, daß dieses in der nötigen Menge ebenso wirkt wie ein Silberkeim. Aus der gleichzeitig stattfindenden Desensibilisation er-

kennt man jedoch, daß dieser Keim nicht imstande ist, mit Silberkeimen einen gemeinsamen Katalysator für die Entwicklung abzugeben. Dieses Verhalten stellt sich besonders kraß dar, wenn wir es in geeigneter Weise mit der reinen Lichtwirkung vergleichen. Belichtet man nämlich die Uremulsion (Kurve I) so stark vor, daß auf der ganzen Platte ein Schleier entsteht, wie er etwa gemäß

Fig. 1.

Schwärzungskurven von:

I. Uremulsion,
II. Uremulsion + $3{,}5 \cdot 10^{-9}$ g Methylenblau cm^{-2},
III. Uremulsion + $3{,}5 \cdot 10^{-8}$ g Methylenblau cm^{-2},
IV. Vorbelichtete Uremulsion.
V. Nachträglich gebadete (gemäß III.) Uremulsion.

Kurve III durch Methylenblau eintritt, und bestrahlt man dann die so vorbelichtete Schicht im Stufenphotometer, so erhält man die Kurve IV, an der man deutlich erkennen kann, daß in diesem Fall die beiden Lichtwirkungen streng additiv verlaufen. Die hierbei eintretende, der Berechnung genau entsprechende Gradationsänderung der Schicht I, die mit einer Erhöhung der Schwellenempfindlichkeit verbunden ist, steht in grellem Gegensatz zu dem Verhalten von Kurve III, aus der zu schließen ist, daß die Farbstoffkeime und die nachträglich erzeugten Lichtkeime keineswegs additiv sind. Die durch das Licht erzeugte Wirkung vermag sich vielmehr neben dem

Farbstoff erst von einer bestimmten Intensität ab durchzusetzen, die höher gelegen ist als die Schwellenintensität der Uremulsion. Im vorliegenden Falle zeigt z. B., wie aus Kurve II im Vergleich zu Kurve I ersichtlich ist, erst die etwa 8fache Lichtintensität eine selbständige Wirkung. Es wurde bereits darauf hingewiesen, daß eine Vermehrung der Farbstoffmenge gegenüber einer vermehrten Lichtmenge in gleichem Sinne wirksam ist.

Ein anderes Verhalten zeigt sich nun, wenn Methylenblau und Licht in der umgekehrten Reihenfolge aufeinander einwirken.

Bisher haben wir stets, wie schon in unserer früheren Arbeit bemerkt, fertige Emulsionen mit Methylenblau versetzt und sodann Platten gegossen. Diese Arbeitsweise gab uns die Gewähr dafür, daß sämtliches angewandtes Methylenblau auch tatsächlich in der belichteten Emulsion (ja sogar wahrscheinlich an der Oberfläche der Körner) vorhanden war. Dieser Weg der Herstellung war jedoch bei den weiteren Versuchen, bei denen zuerst Licht auf eine methylenblaufreie Schicht einwirken soll, die nachher mit Methylenblau versetzt wird, nicht möglich. Wir waren daher gezwungen, diese Emulsionen nach erfolgter Belichtung in bestimmten Mengen Methylenblau-Lösung zu baden. Die Konzentration der wäßrigen Methylenblau-Bäder wählten wir hierbei so, daß die Effekte etwa denen von Kurve II bzw. denen zwischen Platte 2 und 3 auf S. 299 unserer früheren Mitteilung entsprechen.

Verfuhren wir in dieser, später noch eingehender geschilderten Weise, so zeigte sich, daß der Farbstoff, nach der Belichtung angewandt, auf das latente Bild keinen Einfluß besitzt (vgl. Kurve V). Die Desensibilisation ist also aufgehoben, während die schleiernde Wirkung auf das unbelichtete Bromsilber natürlich nach wie vor bestehen bleibt. Das Methylenblau vermag also auf das Silber lediglich in statu nascendi einzuwirken, nicht aber auf bereits gebildete Silberkeime (vgl. Kurve V).

Dasselbe gilt nun ferner für die physikalische Entwicklung vor dem Fixieren, obgleich in diesem Falle das Methylenblau im Gegensatz zur chemischen Entwicklung nicht imstande ist, einen Entwicklungskeim abzugeben. Obgleich also, wie schon von Lüppo-Cramer (16) früher betont, die Schicht bei der physikalischen Entwicklung nicht schleiert, tritt die desensibilisierende Wirkung dennoch zutage. Die Effekte sind zwar etwas schwächer als vorher, bewegen sich aber in der gleichen Größenordnung. Auch hier wird also den Silberkeimen die Eigenschaft des Methylenblaus auf-

gezwungen, und auch hier vermag das Licht erst bei einer vielfachen Intensität die Schwelle zu erreichen. Wenn andererseits das Methylenblau erst nach der Belichtung zugefügt wird, ist es auf die schon gebildeten Silberkeime wieder wirkungslos.

Wir kommen nun zur Deutung unserer Versuche. Als wichtigstes Ergebnis zeigte sich: der Farbstoff wirkt nur auf Silber in statu nascendi, nicht auf fertig gebildete Silberkeime, und zwar sowohl bei chemischer als auch bei physikalischer Entwicklung (vor dem Fixieren). Diese Eigenschaft teilt das Methylenblau mit einer Reihe von anderen Desensibilisatoren; denn es ist bekannt, daß ein photographisches Negativ, das man vor dem Entwickeln in solcher Farbstofflösung gebadet hat, einerseits eine unveränderte Entwicklung der belichteten Stellen gestattet, während andererseits die unbelichteten Stellen gegen Licht so unempfindlich geworden sind, daß die Entwicklung in relativ hellem gelbem Licht erfolgen kann (17); zum Unterschied vom Methylenblau erzeugen diese praktisch angewendeten Substanzen auf die chemisch entwickelte Schicht allerdings keinen Schleier. Auch zu den die Reifung fördernden, schwefelhaltigen Stoffen besteht ein gewisser Parallelismus; denn ebenso wie sich der empfindlichkeitsvermindernde Einfluß der Desensibilisatoren nur vor und nicht nach der Belichtung der Schicht geltend macht, wirken die schwefelhaltigen Stoffe nur dann empfindlichkeitssteigernd, wenn sie — in geeigneter Weise — vor der Belichtung mit dem Bromsilber zusammentreffen, und niemals nach erfolgter Bestrahlung der Schicht.

Fragen wir nun in unserem besonderen Falle nach der Erklärung für die desensibilisierende Wirkung des Methylenblaus, so wäre zunächst an eine chemische (oxydierende) Einwirkung desselben auf die bei der Belichtung entstehenden Silberatome zu denken, eine Ansicht, die besonders Lüppo-Cramer vertreten hat (18). Aus dieser Annahme, deren Zutreffen Lüppo-Cramer selbst noch nicht für erwiesen hält (19), würde wegen der verschiedenen Wirkung des Farbstoffs auf entstehende und fertig gebildete Silberkeime folgen, daß sich das Silber in diesen beiden Fällen in einem verschiedenen Dispersitätsgrad befindet. Atomar disperses Silber wird vom Farbstoff oxydiert, während das zu gröberen Teilchen koagulierte Keimsilber dem Angriff des Farbstoffs widersteht.

Werden wir schon bei Benutzung dieser einfachsten Vorstellung zu dem Schluß geführt, daß die Silberkeime Koagulationsprodukte

sind, so geschieht dies erst recht, wenn wir die Mengen der aufeinander wirkenden Substanzen berücksichtigen, was in dem von uns untersuchten Fall im Gegensatz zu den früheren Versuchen möglich wird. Wie schon berichtet, befinden sich z. B. bei Kurve II im Mittel $5 \cdot 10^8$ Methylenblau-Molekeln in der Kornoberfläche; andererseits ist die Empfindlichkeit der verwendeten Emulsion in vorliegendem Falle so beschaffen, daß im Sinne der Ausführungen von W. Meidinger (20) und unter Zugrundelegung des Quantenäquivalentgesetzes an der Schwelle statistisch etwa ein Silberatom auf ein Bromsilberkorn entfällt. Es stehen sich also in der Gegend der zur Erreichung der Schwelle erforderlichen Lichtmenge $5 \cdot 10^8$ Farbstoffmolekeln und 1 Ag-Atom gegenüber. Bedenkt man nun, daß nur maximal 0,4 % der Kornoberfläche mit Farbstoff bedeckt ist, so muß es überraschen, daß das eine Silberatom (bzw. Elektron) seinen Weg gerade bis zu jenen seltenen Stellen der Kornoberfläche zu finden vermag, an denen Farbstoff adsorbiert ist. Andererseits liegen offenbar die Verhältnisse hier ganz ähnlich wie bei der Anwesenheit von Schwefelsilberkeimen, die gleichfalls in nur geringer Anzahl oder Oberflächenbedeckung vorhanden sind. In beiden Fällen liegt es in der Tat nahe, anzunehmen, daß die beiden Stoffarten als Koagulationszentren wirken, sei es, daß sie mit einer besonderen Anziehungskraft für das Silber in statu nascendi ausgestattet sind (wie Sheppard annimmt) oder sei es, daß sich das bei Absorption eines $h\nu$ gebildete Elektron so lange ungehindert bewegt, bis es zufällig beim Zusammentreffen mit dem Fremdkörper am benachbarten Silberion festgehalten wird. Auch bei dieser Betrachtungsweise bleibt bestehen, daß Silberkeime, die sich durch Belichtung einmal gebildet haben, vom nachträglich zugefügten Farbstoff unbeeinflußt bleiben, offenbar infolge ihres weniger dispersen Zustandes.

Soweit erhalten wir also durch die Koagulationstheorie des latenten Bildes eine recht befriedigende Vorstellung. Einer weiteren Klärung durch neue Versuche muß aber noch die Frage unterworfen werden, welcher Art die Einwirkung des Farbstoffes auf atomares Silber ist. Am nächstliegenden ist, wie schon gesagt, die Annahme einer oxydativen Einwirkung. Hiergegen sprechen indessen verschiedene Umstände. Einmal ist an und für sich nicht einzusehen, warum ein so edles Metall wie das Silber durch Methylenblau derartig leicht oxydierbar sein soll, und wenn man andererseits die Annahme macht, daß der Vorgang dennoch stattfindet, sobald es

sich um **atomar** disperses Silber handelt, so bleibt wieder unverständlich, daß die Oxydation bereits erlahmt, wenn das Silber sich zu koagulieren begonnen hat, d. h. wenn es in der immer noch äußerst fein verteilten Form des latenten Bildes vorliegt. Es bleibt also in diesem Punkt vorläufig nichts anderes übrig, als den Befund festzustellen: In Anwesenheit von Methylenblau — und das gilt offenbar auch für die übrigen Desensibilisatoren — wird ein Teil des durch die Belichtung gebildeten Silbers so abgeschieden, daß er sich bei der nachfolgenden Entwicklung so verhält, als sei nur der Farbstoff allein zugegen. Sieht man aber von der Erklärung dieses speziellen Prozesses ab, so glauben wir doch nachgewiesen zu haben, daß sich die übrigen Vorgänge am zwanglosesten durch die Koagulationstheorie des latenten Bildes deuten lassen.

Der Ausdruck „Koagulationstheorie des latenten Bildes" soll begrifflich folgende zwei Anschauungen zusammenfassen: 1. Das Silberatom kann an einer anderen Stelle entstehen als dort, wo die Absorption des Lichtquants stattfindet. 2. An bevorzugten Stellen der Kornoberfläche erfolgt eine Ansammlung von Silberatomen, und zwar an solchen Orten, die mit gewissen Fremdstoffen adsorptiv (oder chemisch) besetzt sind, wie z. B. durch reifungsfördernde schwefelhaltige organische Substanzen oder wie im vorliegenden Falle durch Methylenblau.

III.

Um den textlichen Zusammenhang nicht zu stören, haben wir im vorhergehenden Abschnitt auf die Beschreibung der einzelnen Versuche verzichtet, was hier nun nachgeholt werden soll. Soweit wir die Wirkung des Methylenblaus auf die photographische Emulsion vor der Belichtung — die wir mittels eines Röhrenphotometers vom Faktor $\sqrt{2}$ durchführten — studierten, arbeiteten wir in der gleichen Weise, wie schon früher beschrieben (21). Wurde aber erst belichtet und dann Methylenblau auf die Emulsion einwirken gelassen, so konnte die bisherige Arbeitsweise nicht mehr angewandt werden. Wir mußten vielmehr diese fertig gegossenen und bereits belichteten Platten in Methylenblau-Lösungen **baden**. Die Konzentration der Methylenblaubäder wählten wir für diese Versuche $1:10^3$, $1:10^4$, $1:10^5$, ... $1:10^9$, wobei die Platten zu verschleiern begannen, wenn die Badekonzentration zwischen $1:10^6$ und $1:10^7$ lag. Die Kurve II von Abbildung 1 ergab sich z. B., wenn eine 9/12-Platte

in 100 ccm einer Methylenblau-Lösung von der Konzentration $1:10^7$ (10 Minuten) gebadet wurde. Bedenkt man, daß von dem gelösten Farbstoff etwa 10% durch die Schicht aufgenommen wird, so ergibt sich eine Menge von 10^{-6} g Methylenblau pro 9/12-Platte; dies ist etwa die gleiche Menge, die den Schleier bei unseren früheren Zusatzversuchen verursachte. Nach dem Baden wurden die Platten in fließendem Wasser kurz abgespült und dann in gut bewegter Luft bei Zimmertemperatur getrocknet.

Gegenüber den früheren Versuchen ergaben sich auch noch darin Unterschiede, als damals die Größe des Empfindlichkeitsrückganges, der übrigens meist etwas vor Eintritt des Schleiers erfolgt, etwas geringer war, was an sich wenig ins Gewicht fällt und seinen Grund darin hat, daß der Desensibilisationseffekt von der Herstellung der Emulsion abhängig ist. Die Größe der Desensibilisation hängt nämlich, wie zu erwarten, von der Oberflächenbeladung des Korns mit Bromionen ab in dem Sinne, daß vermehrte Bromionenbeladung die Adsorption des Methylenblaus am Korn erschwert und damit dessen Wirkung verringert, von welcher Erscheinung wir uns durch besondere Versuche mit Emulsionen verschiedenen Gehalts an Bromionen überzeugt haben.

Hierzu standen uns drei verschiedene Typen zur Verfügung:

1. eine Bromsilberemulsion mit geringem Br′-Gehalt;

2. eine feinkörnige Bromsilberemulsion mit größerer Adsorption an Br′ als 1.;

3. eine grobkörnige Bromsilberemulsion mit starker Adsorption an Br′.

Sämtliche Emulsionen verhielten sich, was die Richtung des Effektes anlangt, gleichartig, seine Stärke nahm jedoch mit wachsender Menge adsorbierter Bromionen ab.

Schließlich seien noch die folgenden Versuche erwähnt: Als wir den Einfluß des Methylenblaus bei der physikalischen Entwicklung nach dem Fixieren studieren wollten, zeigte es sich, daß die Effekte unsauber wurden, da die Schicht stets noch Natriumthiosulfat enthält und das Methylenblau bekanntlich in Gegenwart von Natriumthiosulfat das latente Bild vernichtet (22). Entsprechend beobachteten wir einen starken Empfindlichkeitsrückgang, wenn wir wie folgt verfuhren: Gegossene Platten normaler Emulsion wurden wie gewöhnlich belichtet, mit einem Gemisch von Methylenblau und Natriumthiosulfat fixiert, gut gewässert und dann physikalisch entwickelt. Wird andererseits nach der Belichtung fixiert, dann gut

gewässert und jetzt erst in Methylenblau gebadet, so wird der vorher beobachtete Effekt des Empfindlichkeitsrückganges nahezu wieder aufgehoben, und die Schicht unterscheidet sich nicht charakteristisch von der nach dem Belichten und Fixieren gut gewässerten und physikalisch entwickelten Standardplatte.

Entwicklervorschriften.

a) Chemische Entwicklung:

Wasser	80 ccm
Metol	0,4 g
Hydrochinon	0,8 „
Natriumsulfit, krist.	12,0 „
Pottasche	6,0 „
Kaliumbromid	0,28 „

Vor Gebrauch mit Wasser 1 : 3 verdünnen,
Entwicklungszeit 5 Minuten bei 18° C.
Fixiert wurde mit dem sauren „Agfa"-Schnellfixierbad des Handels.

b) Physikalische Entwicklung (23):

Lösung a)	Natriumsulfit, wasserfrei	180 g
	10%ige Silbernitratlösung	75 ccm
	werden mit Wasser auf 1000 ccm aufgefüllt.	
Lösung b)	Natriumsulfit, wasserfrei	20 g
	p-Phenylendiamin	20 „
	werden mit Wasser auf 1000 ccm aufgefüllt.	

Zum Gebrauch werden 100 ccm der Lösung a) mit 30 ccm der Lösung b) gemischt.
Entwicklungszeit 60 Minuten bei 18° C.
Fixiert wurde in einem alkalischen Fixierbad der Zusammensetzung:

Wasser	1400 ccm
Natriumthiosulfat, krist.	600 g

Auf 100 ccm dieser Lösung werden 20 ccm 1,0 n.-NaOH gegeben.
Fixierzeit 20 Minuten bei 18° C.

Zusammenfassung.

1. Es wird die photographische Wirkung bekannter Methylenblaumengen auf das entstehende und das fertige latente Bild bei chemischer und bei physikalischer Entwicklung vor dem Fixieren bestimmt; das entstehende latente Bild wird durch den Farbstoff beeinflußt, das fertige nicht; das Ag liegt also beim Aufbau des latenten Bildes in disperserer Gestalt vor als im endgültigen Zustand.

2. Aus dem Vergleich zwischen der Anzahl der pro Bromsilberkorn wirksamen Methylenblaumolekeln und der Anzahl der

durch das Licht abgeschiedenen Silberatome ergibt sich im Verein mit den Feststellungen zu 1. ein neuer Beitrag zur „Koagulationstheorie des latenten Bildes“. Diese Vorstellung schreibt den Silberatomen die Fähigkeit zu, sich an gewissen bevorzugten Kornstellen zu sammeln, die durch äußere (z. B. adsorptive) Einflüsse entstanden sind und nicht mit den Orten der eigentlichen Lichtabsorption zusammenfallen.

Literatur.

1) S. E. Sheppard, Phot. Journ. **65**. 380. 1925; Phot. Ind. 1925, S. 1032, 1927, 412 (daselbst auch ausführliche Angaben früherer Literatur); vgl. ferner Eastman Kodak Comp. D.R.P. 433043, 439372; A.P. 1574943, 1574944, 1591499, 1600736, Brit.P. 235209, 235210, 235211, Franz.P. 599932, 599933 u. a.; I. G. Farbenindustrie A.G., Brit P. 255846. — Auch: A. u. L. Lumière u. A. Seyewetz, Rev. franç. phot. **6**. 291. 1925; Phot. Ind. 1925. S. 1219; ferner Brit. Journ. Phot. **72**. 634. 1925. — R. Luther, Phot. Ind. **25**. 494. 1927.

2. H. H. Schmidt, Phot. Ind. 1925. S. 1192, 1415; P. Knoche, ebendort 1925. S. 1139.

3) S. E. Sheppard, Phot. Ind. 1925, S. 1414.

4) S. E. Sheppard, A. P. H. Trivelli u. R. P. Loveland, Journ. Franklin Inst. **200**. 51. 1925; Science ind. phot. **5**. 29. 1925.

5) The Svedberg, Phot. Journ. **61**. 329. 1921.

6) H. Scheffers, Z. Phys. **20**. 109. 1923; H. Arens, Phys. Chem. **114**. 337. 1925. Verwandte Vorstellungen finden sich auch bei Schaum, Z. f. wiss. Phot. **23**. 6, Anmerkung 5. 1925. Vgl. dagegen: Lüppo-Cramer, Z. Phys. **29**. 387. 1924.

7) J. Eggert, Z. Echem. **32**. 491. 1925; W. Leszynski, Z. f. wiss. Phot. **24**. 261—274. 1926; J. Eggert u. W. Noddack, Naturw. **15**. 57. 1927.

8) K. Fajans, Z. Echem. **29**. 343. 1923.

9) M. P. E. Henry, Rev. franç. phot. **6**. 292. 1925; Science ind. phot. **5**. 159. 1925; Phot. Ind. 1925, S. 1032.

10) J. Eggert, Z. Echem. **32**. 493. 1926.

11) S. E. Sheppard, Brit. Journ. Phot. **73**. 33. 1926.

12) F. C. Toy, Brit. Journ. Phot. **73**. 295. 1926; daselbst weitere Literatur. Einzelheiten der Kontroverse siehe im Original.

13) J. Eggert u. J. Reitstötter, Koll.-Z. (Zsigmondy-Festschrift) **36**. 298. 1926.

14) Lüppo-Cramer, Safraninverfahren 2. Aufl. (Leipzig 1922), S. 161 ff.

15) In unserer früheren Arbeit ist in Tabelle II (S. 302) ein geringerer Wert angeführt; die neue Angabe beruht auf einer genaueren Abschätzung der Größe der Methylenblaumolekel.

16) Lüppo-Cramer, Koll.-Z. **30**. 115. 1922. Safraninverfahren S. 163.

17) Lüppo-Cramer, a. a. O. (14).

18) Lüppo-Cramer, Kolloidchemie u. Photographie (Leipzig 1921) S. 83 ff.

19) Lüppo-Cramer, Die Grundlagen der phot. Negativverfahren (Halle 1927) S. 223, 683.

20) W. Meidinger, Phys. Chem. **114**, 89. 1925.
21) J. Eggert u. J. Reitstötter, a. a. O., S. 299.
22) J. I. Crabtree, Abr. Scient. Publ. Res. Labor. Eastman Kodak Comp. **4**. 198. 1920.
23) A. u. E. Lumière u. A. Seyewetz, Phot. Ind. 1924, S. 552.

Berlin-Treptow, Photochemisches Laboratorium d. I. G. Farbenindustrie A.-G. (Agfa), Dezember 1926.

(Eingegangen am 28. März 1927.)

Über Mikrophotographie opaker Gegenstände bei schwacher Vergrößerung.

Von

Friedrich Kahler.

Mit 6 Figuren im Text.

Zur Photographie undurchsichtiger Gegenstände bei schwächerer Vergrößerung kann zweckmäßig ein einfaches Verfahren angewendet werden, auf das schon mehrmals aufmerksam gemacht wurde[1][2], wenn auch im Rahmen anderer Gedanken, und das auf folgenden Prinzipien beruht: Befindet sich ein Gegenstand vor einer positiven Linse, und zwar außerhalb der doppelten Brennweite, so wird von ihr ein verkehrtes, verkleinertes, aber reelles Bild entworfen. Dieses Bildchen wird mit einem System (Lupe oder Mikroskop) so vergrößert, daß die gewünschten Einzelheiten sichtbar werden.

Diese scheinbar umständliche optische Methode befremdet im ersten Augenblick etwas, da man die Wirkung des Projektionssystems, wie wir die erste Linse fortan nennen wollen, nicht recht einsehen will.

Die Einführung dieser Linse ist bedingt durch die Tiefenschärfe, die man bei Aufnahmen auf diesem Gebiete verlangen muß. Die Mikroskopobjektive sind bekanntlich genau auf eine Brennebene korrigiert, während dies in solcher Strenge bei den Objektiven vom photographischen Typus nicht der Fall ist. Man denke nur z. B.

[1]) Mikrokosmos XVII, 1923/2, S. 29. — S. auch W. Scheffer, diese Zeitschr. **1**, 18, 149, 1903.

[2]) Ebenda XVIII, 1924/2, S. 36.

an die sehr erhebliche Tiefenschärfe bei Aufnahmen mit auf „Unendlich“ eingestelltem System. Diese Verhältnisse verschlechtern sich stark, wenn man, ev. auch noch unter Benutzung sogenannter Weitwinkel-Vorsatzlinsen, zu Abbildungen schreitet, die den Gegenstand in natürlicher Größe oder etwas vergrößert darstellen sollen. Auf nebenstehender Figur 1 ist wohl der Vanadinitkristall gut abgebildet, aber schon seine Umgebung ist ganz unkenntlich und die Aufnahme so gut wie unbrauchbar.

Fig. 1.

Vanadinit vom Hochobir, Kärnten. 4 fach.
Steinheil-Orthostigmat mit Vorsatzlinsen. Blende $^{1}/_{136}$.

Es werden wohl von den optischen Firmen Systeme gebaut (Luminare — Winkel, Planare — Zeiss, Altine — Voigtländer, Summare — Leitz usw.), die den gestellten Anforderungen vollkommen gerecht werden, doch ist das nachstehend beschriebene Verfahren insoweit vorzuziehen, als es mit Mitteln arbeitet, die jedem Mikroskopiker zur Verfügung stehen und außerdem einen weitgehenden Wechsel der Vergrößerung zuläßt.

Die auch bei stärkeren Vergrößerungen recht erhebliche Tiefenschärfe resultiert lediglich aus dem Umstand, daß das Bild, welches vom Projektionssystem geliefert wird, sehr klein ist. Wenn auch

das Mikroobjektiv genau korrigiert ist, so ist es doch imstande, Punkte abzubilden, die um sehr kleine Beträge von der mathematischen Brennebene abweichen. Da diese Punkte nur durch die zuerst erzielte Verkleinerung des Bildes nahe aneinander gerückt wurden, ergibt sich in Summa eine ganz genügende Tiefenabbildung auf der Platte. Zu beachten ist nur die Wahl der Optik, die für solche Zwecke verwendet werden soll. Der gewöhnliche Abbesche Beleuchtungsapparat ist weder sphärisch noch chromatisch genügend korrigiert, so daß von seiner Verwendung für photographische Zwecke Abstand genommen werden muß. Die korrigierten Systeme, die z. B. Zeiss und Leitz liefern, sind selbstverständlich brauchbar. In Ermangelung dieser Apparate lassen sich aber die schwachen und mittleren Mikroskopobjektive selbst, wie schon Herzog[1]) angegeben hat, mit Vorteil verwenden. Zeiss liefert für seine Stative zentrierbare Fassungen, die an Stelle des Kondensors eingesteckt werden. In vielen Fällen ist am unteren Ende des Auszugtubus ein Gewinde angebracht, an welches ein Objektiv angeschraubt werden kann. Das Projektionsobjektiv wird dann am Revolver befestigt. Diese Anordnung hat lediglich den Nachteil, daß man die Entfernung Gegenstand—Projektionssystem nicht klein genug machen kann, und daß ferner die optische Tubuslänge für das Mikroskop nicht mehr eingehalten wird, was eine Verschlechterung des Bildes zur Folge hat. Angenehm ist dagegen bei dieser Anordnung, daß die Linsensysteme gut zentriert sind und daß zwischen dem Projektionssystem und dem Objektiv eine Verbindung besteht, die störendes Seitenlicht abhält.

Ausgezeichnet bewährt haben sich die aplanatischen Lupen nach Steinheil, wie sie z. B. Reichert-Wien in sehr zweckmäßiger Fassung liefert. Sie lassen sich sehr einfach in den Blendhülsen befestigen, die statt des Beleuchtungsapparates eingeschoben werden. Da sie in jeder Hinsicht gut korrigiert sind, kann man mit ihnen ganz ausgezeichnete Bilder erhalten.

Die Wahl des Objektivs hängt von der des Projektionssystems, sowie von der in Anwendung kommenden Gegenstandsweite ab. Jedenfalls muß die Apertur des letzteren Systems größer sein, als die des ersteren, sonst sind die Bilder wie in Nebel eingehüllt. Je größer der Aperturunterschied ist, desto schöner werden die Bilder, allerdings auf Kosten der Vergrößerung. Die Verwendung von

[1]) a. a. O.

Okularen ist für photographische Zwecke nicht sehr vorteilhaft, man projiziert am besten direkt, auch ohne Photo-Optik, auf die Platte. Die Änderung der Vergrößerung läßt sich auf zwei Arten bewerkstelligen:

1. Durch Änderung des Projektionssystems und ev. auch des Objektivs.

2. Durch Änderung der Entfernung des Objektes vom Projektionssystem.

Die durch den letzteren Vorgang hervorgerufene Aperturänderung des Projektionssystems fordert oft einen zwangsläufigen Wechsel des Objektivs.

Da es sich bei vorliegenden Aufnahmen gewöhnlich um kleinere Gegenstände handelt, ist es aus verschiedenen, namentlich optischen, Gründen besser, das Objekt auf einen wagrechten Tisch zu legen. Dieser muß sehr vielseitig beweglich sein, um dem Gegenstande die gewünschte Lage geben zu können. Bei den folgenden Abbildungen wurde ein Tischchen aus hellgelben sog. Naturpapier von 40 mm Durchmesser benutzt. Das Mikroskop wird selbstredend umgelegt verwendet. Die Lampe wird bei dieser Anordnung mit einer Klemme auf der Unterseite des Objekttisches befestigt, derart, daß sie möglichst nahe der optischen Achse zu liegen kommt. Die dem Kondensor zugewandte Seite des Objektes muß hell erleuchtet sein. Die Verwendung irgendwelcher Sammellinsen als Kondensoren ist keineswegs zu empfehlen, da hierdurch, wie aus Fig. 2 ersichtlich, überaus starke Kontraste zwischen Licht und Schatten hervorgerufen werden.

Als Lichtquelle hat sich die 5kerzige Osramlampe für 8 Volt bestens bewährt, die ein V-förmigen Glühfaden hat, so daß ausgesprochene Zentralbeleuchtung vermieden wird. Als Stromquelle dient ein Kleintransformator, die Lampe wird unter Benutzung eines 30-Ohm-Widerstandes eingeschaltet (Radioheizwiderstand). Es hat sich nämlich herausgestellt, daß die Bestrahlung des Objekts während der ganzen Aufnahmsdauer mit vollem Licht starke Glanzlichter hervorruft, die die Aufnahme so aussehen lassen, als ob sie unscharf wäre (Fig. 3). Beim näheren Betrachten erkennt man, daß dies durch die starke Überstrahlung des Objekts hervorgerufen wurde.

Man belichtet daher (bei 17 Schein-Film Kodak „Ortho") nur etwa 40 Sekunden bei 8 Volt Spannung, sodann etwa 70—80 bei

3, oder 50 Sekunden bei 4 Volt. Bei Anwendung dieses Kniffes geben selbst ausgesprochen stark glänzende Gegenstände erträgliche Glanzlichter (Fig. 4).

Fig. 2.
Murex (Trophon) vaginatus, Miocän, Baden b. Wien. 2,9fach.
Projektionssystem: Winkel Obj. A.
Objektiv: Winkel 00.

Fig. 3.
Alvaria cimex L. (Adria). 6,2fach.
Proj.: Winkel Obj. B.
Obj.: Winkel Obj. A.

Fig. 4.
Phasionella pulla Phil. 4,3fach.
Proj.: Reichert 30fach Steinheil.
Obj.: Winkel AB.

Fig. 5.
Pal. fontinalis Kck. 7,9fach.
Proj.: Reichert 30fach Steinheil.
Obj.: Winkel AB.
Hintergrund: Dunkelrotes Naturpapier.

Bei ganz kleinen Objekten ist man oft versucht, sie mit kleinen Mengen eines Klebemittels an Papier zu befestigen und diesem dann eine senkrechte Lage zu geben. Wie Fig. 5 lehrt, führt dies zu keinen annehmbaren Resultaten, da die Gegenstände gewöhnlich durchscheinend sind, so daß die feinere Struktur nicht sichtbar wird, und außerdem verringert die allseitige Reflexion vom Papier die sonst erhebliche Plastizität.

Nur falls starke Vergrößerungen in Frage kommen, wie dies in Fig. 6 der Fall ist, ist diese Art der Montierung vorzuziehen.

Fig. 6.
Neritina maleagris L. Kuba. 48fach. Proj.: Winkel 3. Obj.: Winkel A.
Die feinen Farbstreifen erweisen sich als zusammengesetzt.

Dabei macht die gleichmäßige Ausleuchtung schon Schwierigkeiten und die Anwendung anderer Aufnahmeverfahren[1]) wäre zweckmäßiger.

Die nach dem Verfahren hergestellten Aufnahmen erreichen an Güte nicht das, was die eingangs erwähnten Spezialobjektive vermögen; aber sie ermöglichen jedem Mikroskopiker, Aufnahmen aus einem Gebiete anzufertigen, das bis jetzt etwas vernachlässigt war.

[1]) Mikrokosmos XVII, 1923, Heft 3/4, S. 33.

Graz, März 1927.

(Eingegangen am 25. März 1927.)

Eine Methode zur zeitlichen photometrischen Verfolgung des Verbrennungsvorganges von Blitzlicht.

Von

H. Beck und J. Eggert.

Mit 4 Figuren im Text.

Die Güte eines Blitzpulvers wird, abgesehen von seinen spektralen Eigenschaften und von der Rauchentwicklung, nach der Brenndauer und nach der entwickelten Lichtmenge beurteilt. Die Brenndauer kann nach Krebs[1]) aus der Länge der Bildspur eines in freiem Fall mit Blitzlicht photographierten Gewichtes, nach Londe[2]) mit Hilfe einer elektrisch angeregten, im Blitzlicht vor einer rotierenden Platte photographierten Stimmgabel, nach Rheden[3]) mit Hilfe einer rotierenden Scheibe mit durchsichtiger Gradeinteilung und Schlitzen, oder mit der bekannten Meßuhr von Hesekiel bestimmt werden. Zur Ermittlung der Gesamtlichtmenge dient meist das Photometer von Eder. In dieser Weise stellte z. B. Novak Vergleiche über das Verhalten verschiedener Blitzlichtmischungen an.[4])

Zur Verfolgung des Brennvorganges in seinen einzelnen Phasen gab bereits 1891 Hruza[5]) eine geeignete Einrichtung an, verzichtete jedoch auf eine rechnerische Auswertung seiner Versuche, sowie auf quantitative Intensitätsmessungen. Ohne diesen Apparat zu kennen, konstruierten wir vor einiger Zeit eine ähnliche Anordnung, da die quantitative Kenntnis des zeitlichen Verlaufs der Blitzpulververbrennung in verschiedener Hinsicht von Interesse schien.[6])

[1]) Eder, Jahrb. f. Phot. 1901, S. 139.

[2]) Bull. Soc. franç. Ph. 1901, S. 345.

[3]) Phot. Korr. **40.** 115. 1903.

[4]) Phot. Korr. **44.** 388. 1907.

[5]) Eders Jahrb. f. Phot. 1891, S. 76.

[6]) Über die Apparatur und die Auswertung der mit ihr gewonnenen Ergebnisse hat Dr. W. Urban auf der 39. Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker in Kiel (26.—30. Mai 26) vorgetragen (Z. f. angew. Chem. **39.** 22. 698. 1926). Erst nachträglich erfuhren wir von der Existenz der in der einschlägigen Literatur anscheinend in Vergessenheit geratenen Arbeit von Hruza durch den freundlichen Hinweis von Dr. M. Andresen. (Vgl. z. B. Novak, Ullmanns Enzyklopädie d. techn. Chem. **9.** 109; Beck, Die Blitzlichtphotographie S. 56; der Hinweis in Eders Handb. d. Phot. I, 3, S. 611, 3. Aufl. ist so unvollständig, daß er uns irregeführt hat.

1. Apparatur.

Der Apparat (Fig. 1) besteht aus einer Walze von 16,5 cm Durchmesser, die in einem lichtdichten Kasten eingeschlossen ist und durch einen Motor in meßbare, gleichmäßige Umdrehungen versetzt werden kann. Sie bewegt sich an einem in der Stirnseite

Fig. 1.
Apparatur zur Messung des zeitlichen Ablaufes der Blitzlichtverbrennung.

des Kastens angebrachten schmalen Schlitz von 10 cm Länge und 0,5 cm Breite vorbei. Der Schlitz ist in 11 Felder (0,7 × 0,5 cm) geteilt und ist 2 cm tief; die nach der Walze gerichtete Seite des Schlitzes ist an den Rändern mit einem auf der Schicht schleifenden Sammetband zur Erzielung eines lichtdichten Abschlusses versehen. Das erste von den 11 Feldern läßt man unbedeckt, so daß das Licht ungeschwächt zur Schicht hindurchgeht, die folgenden Felder versieht man an den Außenseiten mit Dämpfungsfiltern aus Stücken von geschwärztem Film, deren gemessene Opazität in geometrischer Reihe ansteigt. Den Faktor der Reihe wählt man je nach der Stärke der zu untersuchenden Lichtquelle.

Für Blitzlicht hat sich zunächst folgende Skala der Schwärzungsfilter für den Schlitz als geeignet erwiesen:

$\log \frac{I_0}{I} = d =$ 0,0 0,6 1,2 1,8 2,4 3,0 3,6 4,2 4,8 5,4 6,0.

Die Dichte nimmt also in einer arithmetischen Reihe mit der Differenz 0,6 zu, entsprechend dem Faktor 4 in der Opazität.

Die Walze wird mit einem Streifen Bromsilberpapier oder noch besser mit Negativfilm (s. S. 375) bespannt. Beim Abbrennen des Blitzpulvers wird die an dem Schlitz vorbeistreichende Schicht je

nach der Stärke der vorgelegten Filter verschieden stark belichtet. Nach Entwicklung der belichteten Schicht, die das in Fig. 2 wiedergegebene Aussehen zeigt, kann man aus der Verteilung und der Größe der Schwärzung einen Rückschluß auf die Stärke der angewandten Lichtquelle und auf den Verlauf des Brennvorganges ziehen. Die Empfindlichkeit der zur Messung benutzten photographischen Registrierschicht muß natürlich durch eine Eichung mit einer Normalkerze nach Hefner-Alteneck bestimmt werden.

2. Zeitmessung.

Wir unterscheiden: 1. die totale Brenndauer des Blitzlichtes, das ist die Zeit, die vom ersten Aufglimmen bis zum vollständigen Verlöschen des Blitzes verstreicht, und 2. die praktische Brenndauer, das ist die Zeit, die für die photographische Belichtung hauptsächlich ausgenutzt wird. Wir beschäftigen uns zunächst mit der totalen Brenndauer. Durch das erste offene Feld des Schlitzes fällt das Licht vom ersten Aufflammen bis zum Abglimmen des Blitzlichtes auf die Schicht; man braucht also nur die Länge des hinter diesem Feld entstandenen geschwärzten Streifens (unterster Streifen in Fig. 2) abzumessen, um die Brenndauer zu berechnen, wobei von der gemessenen Länge noch die Breite des Schlitzes abzuziehen ist. Bezeichnet s_1 die Länge des geschwärzten ersten Feldes, b die Schlitzbreite, u den Umfang der Walze (alle drei Werte in cm), τ die Tourenzahl der Walze pro Sekunde, so ist $u\tau$ die Schichtgeschwindigkeit pro sec und die totale Brenndauer t_t des Blitzlichtes (in Sekunden):

$$t_t = \frac{s_1 - b}{u\,\tau}. \tag{1}$$

Beispiel: Es wurden fünfmal nacheinander je 1 g Agfa-Blitzpulver in $e = 1{,}0$ m Entfernung abgebrannt. Aus den Größen $s_1{}^1 = 15{,}0$ cm, $s_1{}^2 = 14{,}5$ cm, $s_1{}^3 = 15{,}0$ cm, $s_1{}^4 = 14{,}0$ cm, $s_1{}^5 = 15{,}5$ cm, $b = 0{,}5$ cm, $u = 51$ cm, $\tau = 1{,}54$ sec^{-1} berechnen sich für die Brenndauer dann folgende Werte:

Versuch	1	2	3	4	5
Sekunden	0,185	0,180	0,185	0,172	0,192

Als Mittelwert für die totale Brenndauer von 1 g Agfa-Blitzpulver ergibt sich dann

$$\underline{t_t = 0{,}183 \text{ sec}}.$$

3. Intensitätsmessung.

Zur Bestimmung der Intensität, d. h. der Kerzenstärke des Blitzpulvers in Hefnerkerzen (HK) müssen wir folgende Betrachtung anstellen: Die Lichtmenge in Meterkerzensekunden (MKS), die notwendig ist, um auf dem verwandten Negativmaterial eben eine sichtbare Schwärzung (Schwellenschwärzung) hervorzurufen, betrage I_1 MKS. Wird diese Schwellenschwärzung durch eine beliebige, zunächst als mit konstanter Intensität brennend betrachtete Lichtquelle von der Kerzenstärke L HK erzeugt, wenn diese t Sekunden lang in der Entfernung e (in m) auf das Negativmaterial einwirkt, so besteht zwischen diesen Größen die Beziehung

$$I_1 = \frac{L \cdot t}{e^2}. \tag{2}$$

In unserem Falle, bei dem das Negativmaterial hinter dem Schlitz von der Breite b mit der Geschwindigkeit $u\tau$ vorbei bewegt wird, beträgt

$$t = \frac{b}{u\tau},$$

also ist

$$I_1 = \frac{L \cdot b}{e^2 u \tau}. \tag{3}$$

Hierbei ist angenommen, daß sich noch kein Dämpfungsfilter vor dem Negativmaterial befindet; die Gleichung gilt also für das erste Feld. Für das zweite Feld ist natürlich die Lichtmenge I_1, die für die Schwellenschwärzung erforderlich ist, die gleiche wie im ersten Felde. Da aber vor dem zweiten Feld ein Dämpfungsfilter mit der Opazität 4 liegt, besteht hier für die Lichtmenge I_2, die nötig ist, um wieder die Schwelle zu erreichen, und für die unter gleichen Bedingungen hierfür erforderliche Lichtintensität L die Beziehung

$$I_2 = 4\, I_1 = \frac{L \cdot b}{e^2 u \tau}. \tag{4}$$

Entsprechend ändert sich diese Formel für die weiteren Felder jeweils um den Faktor 4, so daß sich für das n-te Feld die Gleichung ergibt:

$$I_n = 4^{n-1} \cdot I_1 = \frac{L \cdot b}{e^2 u \tau}. \tag{5}$$

Für die Intensität L des Blitzlichtes in HK folgt somit allgemein

$$L = \frac{4^{n-1} \cdot I_1 e^2 \cdot u \cdot \tau}{b}. \tag{6}$$

Zur zahlenmäßigen Bestimmung von L ist zunächst die Kenntnis der Größe I_1 erforderlich. Zum Zwecke dieser Bestimmung wurde

bei ruhender Walze eine (dauernd auf gleichmäßiges und richtiges Brennen beobachtete) Hefnerlampe vor den Apparat gestellt.[1]) Es ergab sich als Mittel aus verschiedenen Versuchsbedingungen (Entfernung, Belichtungszeit) für I_1 die Energie, die zur Erreichung der Schwellenschwärzung des verwendeten Registrierfilms erforderlich ist, der Wert:

$$\underline{I_1 = 2{,}0\,\mathrm{MKS}.}$$

Mit Hilfe dieses Wertes läßt sich jetzt die Registrieraufnahme (Fig. 2) hinsichtlich der Intensität des Blitzlichtes auswerten. Beispiel: Beim

Fig. 2.
Registrierphotogramm einer Blitzlichtflamme, hergestellt mit Apparatur Fig. 1.

Abbrennen von Blitzpulver vor dem Apparat wird zuerst die Schwellenschwärzung des ersten Feldes erreicht. Nach Gleichung (6) beträgt (für $n = 1$) unter Benutzung der schon genannten Zahlenwerte

$$L = \frac{I_1 e^2 \cdot u \cdot \tau}{b} = \frac{2 \cdot 1^2 \cdot 51 \cdot 1{,}54}{0{,}5} = 310\,\mathrm{HK}.$$

[1]) Zu diesen Eichversuchen ist ausdrücklich zu bemerken, daß sich für den Schwellenwert der (hochempfindlichen) Registrieremulsion eine beträchtlich niedrigere Zahl ergibt, wenn man die Messung in üblicher Weise mit dem Eder-Hecht-Keil vornimmt. Die Diskrepanz erklärt sich leicht aus der Tatsache, daß die Belichtungsverhältnisse beim Keilphotometer andere sind als in unserem Falle, wo wir es gewissermaßen mit einer Art Röhrenphotometer zu tun haben. Die Brauchbarkeit unserer Eichmessung wird u. a. noch durch das Beobachtungsergebnis von Fußnote [1]) auf S. 374 bestätigt.

Beim weiteren Aufflammen des Blitzes beginnt kurze Zeit später auch die Schwellenschwärzung der Registrierschicht in der zweiten, dritten, n-ten Schicht aufzutreten, woraus für L ein Anwachsen auf die Werte $1{,}2 \cdot 10^3$; $4{,}8 \cdot 10^3$; $310 \cdot 4^{n-1}$ HK folgt. Der Maximalwert liegt bei allen fünf Versuchen im siebenten Feld. Das Blitzlicht besitzt also eine Höchstintensität von

$$\underline{L_{\max} = 1{,}2 \cdot 10^6 \text{ HK}.}$$

Nach Durchschreiten des Höchstwertes fällt die Intensität des Blitzlichtes wieder ab, so daß das n-te Feld am kürzesten, das erste am längsten belichtet wird. Das Auftreten der Schwellenschwärzung in den verschiedenen Feldern entspricht also (wohl bemerkt unter den genannten experimentellen Bedingungen, wie Tourenzahl, Walzenumfang usw.) den folgenden Lichtintensitäten:

erstes Feld	. . . .	$3{,}1 \cdot 10^2$	HK
zweites „	. . . .	$1{,}2 \cdot 10^3$	„
drittes „	. . . .	$4{,}8 \cdot 10^3$	„
viertes „	. . . .	$1{,}9 \cdot 10^4$	„
fünftes „	. . . .	$7{,}6 \cdot 10^4$	„
sechstes „	. . . .	$3{,}0 \cdot 10^5$	„
siebentes „	. . . .	$1{,}2 \cdot 10^6$	„
achtes „	. . . .	$4{,}8 \cdot 10^6$	„ usw.

Zugleich kann man aber aus der Registrieraufnahme erkennen, in welchem Zeitpunkt die betreffende Kerzenstärke erreicht wurde, denn da bei den gegebenen Größen u und τ jeweils 7,9 mm Streifenlänge 0,01 sec entsprechen, kann man jeden beobachteten Intensitätswert einem bestimmten Zeitwert zuordnen oder umgekehrt. Trägt man in ein Koordinatensystem als Abszisse die so ermittelten Zeiten in 0,01 sec, die Kerzenstärken in log HK ein und verbindet die Punkte durch eine Kurve, so erhält man das in Fig. 3 dargestellte Bild. Die Aufzeichnung in log HK und nicht in HK selbst, auf die wir noch später zu sprechen kommen werden, geschieht zunächst deshalb, weil sie sich am engsten an das Aussehen der Registrieraufnahme (Fig. 2) anlehnt.

4. Messung der Gesamtlichtmenge.

Aus Fig. 2 oder Fig. 3 läßt sich nun ferner die Gesamtlichtmenge E in MKS ableiten, die beim Abbrennen von Blitzpulver erzeugt wird. Zu diesem Zweck stellt man sich den Vorgang so

vor, als habe er sich in Teilen abgespielt, d. h. so, als ob die von den verschiedenen Feldern angegebenen Intensitäten in den aus der Länge der Streifen ablesbaren Zeiten voneinander getrennt gewirkt hätten. Die Integration der Kurve von Fig. 3 wird also durch

Fig. 3.

Der Logarithmus der Intensität des Blitzlichtes (in HK) als Funktion der Zeit (in 10^{-2} sec).

eine Summation ersetzt. Wir beginnen mit der höchsten Intensität im n-ten Feld, die nach Gleichung (6) den Wert

$$L = \frac{4^{n-1} I_1 e^2 \cdot u \tau}{b} \text{ HK}$$

besitzt. Entsprechend Gleichung (1) hat diese Intensität

$$t_n = \frac{s_n - b}{u \tau} \text{ sec}$$

gewirkt; hierbei wurde also von der Lichtquelle die Lichtmenge

$$E_n = \frac{4^{n-1} \cdot I_1 \cdot e^2 \cdot (s_n - b)}{b} \text{ MKS}$$

abgegeben. Im nächstkleineren, $(n-1)$-ten Feld hat entsprechend die Intensität

$$L = \frac{4^{n-2} \cdot I_1 \cdot e^2 \cdot u \tau}{b} \text{ HK}$$

gewirkt, jedoch nur so lange, als dieser Streifen den vorangehenden zeitlich übertrifft. Es ist somit

$$t_{n-1} = \frac{s_{n-1} - s_n}{u \tau}$$

und die zugehörige Lichtmenge

$$E_{n-1} = \frac{4^{n-2} \cdot I_1 \cdot e^2 \cdot (s_{n-1} - s_n)}{b}.$$

Im gleichen Sinne setzt sich die Betrachtung fort, bis

$$E_2 = \frac{4 \cdot I_1 e^2 \cdot (s_2 - s_3)}{b}$$

und endlich

$$E_1 = \frac{I_1 \cdot e^2 \cdot (s_1 - s_2)}{b}.$$

Die Gesamtenergie E des Blitzlichtes setzt sich nun additiv aus den abgeleiteten Einzelenergien zusammen (MKS).

$$E = \frac{I_1 e^2 \cdot (s_1 - s_2)}{b} + \frac{4 I_1 e^2 \cdot (s_2 - s_3)}{b} + \ldots + \frac{4^{n-2} I_1 e^2 \cdot (s_{n-1} - s_n)}{b} + \frac{4^{n-1} I_1 e^2 \cdot (s_n - b)}{b}$$

$$= \frac{I_1 e^2}{b} \cdot \{(s_1 - s_2) + 4(s_2 - s_3) + 4^2 \cdot (s_3 - s_4) \ldots + 4^{n-2}(s_{n-1} - s_n) + 4^{n-1} \cdot (s_n - b)\}.$$

Beispiel: Setzt man hierin $s_1 = 15$ cm, $s_2 = 14$ cm, $s_3 = 12{,}5$ cm, $s_4 = 11$ cm, $s_5 = 9$ cm, $s_6 = 6{,}5$ cm, $s_7 = 4{,}5$ cm, die übrigen Größen wie zuvor, dann folgt

$$E = 7{,}6 \cdot 10^4 \text{MKS},$$

die anderen vier Messungen ergeben

$$8{,}5 \cdot 10^4;\ 6{,}7 \cdot 10^4;\ 5{,}6 \cdot 10^4;\ 6{,}0 \cdot 10^4 \text{MKS}.$$

Als Mittelwert erhält man somit für die von 1 g Agfa-Blitzpulver emittierte Gesamtenergie

$$\underline{E = 6{,}9 \cdot 10^4 \text{MKS}.}$$

Dieser Wert stimmt befriedigend mit den Zahlen überein, die Novak für verschiedene Blitzpulversorten erhalten hat.[1]) Will man die Gesamtenergie noch genauer bestimmen, als es bisher geschah, so ist die Verbrennungskurve (Fig. 4) zu planimetrieren. Im Gegensatz zu Fig. 3 ist in diesem Diagramm die Intensität in HK und nicht in log HK als Funktion der Zeit (wieder in 0,01 sec angegeben) aufgetragen. Diese Methode ist dann besonders am Platze, wenn das oberste Feld nicht nur die Schwellenschwärzung aufweist, sondern eine stärkere Dichte besitzt, da ja die Energiemenge sehr

[1]) Phot. Korr. **44.** 388. 1907. Verf. findet z. B. für 2 g Blitzlichtpulver (Magnesium und Cerinitrat zu gleichen Teilen) den Wert $17{,}3 \cdot 10^4$ MKS, also $8{,}7 \cdot 10^4$ MKS für 1 g Mischung. Eigene Messungen nach der gleichen Methode ergeben in befriedigender Übereinstimmung den Wert von etwa 10^5 MKS für 1 g Agfa-Blitzlicht. Erheblich niedriger fanden wir dagegen, wie zu erwarten, den Wert für $^1/_2$ g Magnesiumband, das wir in einer geeigneten Lampe an freier Luft verbrannten: $2{,}4 \cdot 10^4$ MKS.

stark von der Spitzenhelligkeit abhängt. Um diese genau zu ermitteln, kann man entweder die Entfernung der Lichtquelle variieren oder man kann die Steigerung der Opazität der Dämpfungsfilter in kleineren Intervallen als mit dem Faktor 4 vornehmen, oder man kann schließlich bei still stehender Walze die Gesamtintensität feststellen und aus der Differenz dieser Zahl mit der bei rotierender Walze ermittelten die erreichte Spitzenhelligkeit errechnen. Bei letzterem Verfahren, das wir bereits bei der Eichung des Registrier-

Fig. 4.
Die Intensität des Blitzlichtes (in 10^5 HK) als Funktion der Zeit (in 10^{-2} sec).

materials anwendeten, dient der Apparat gewissermaßen als Kopiersensitometer mit Grauleiter.

In diesem Zusammenhang sei noch folgende Beobachtung erwähnt: Wir benutzten für unsere Versuche anfangs Bromsilberpapier; als wir aber zur Eichung schritten, mußten wir feststellen, daß dieses Material für exakte Messungen wenig geeignet ist. Das Papier ist nicht so gleichmäßig wie gute Negativschichten, außerdem ist die Schwärzung auf Papier, also in der Aufsicht, nicht so gut meßbar wie in der Durchsicht bei Glas oder Film als Schichtträger. Daher benutzten wir vorzugsweise Kinenegativfilm in 12 cm Breite und stellten zunächst die Schwärzungskurve der Schicht fest. Um zu prüfen, ob die Opazität der Dämpfungsfilter tatsächlich jeweils

um den Faktor 4 zunimmt, wurden Filmstreifen aus 1 und 2 m Entfernung mit der gleichen Lichtquelle im Apparat belichtet. Die nach der Entwicklung ausgemessenen Schwärzungen ergaben, in die Schwärzungskurve der Schicht eingetragen, daß die Dämpfungsfilter tatsächlich mit dem Faktor 4 zunehmen, was sich auch noch durch Entfernungsvariation der Lichtquelle bestätigen ließ.

5. Praktische Brenndauer.

Als Brenndauer war bisher die Zeit betrachtet, die vom ersten Aufflammen bis zum vollständigen Verlöschen des Blitzlichtes verstreicht. Dieser Wert ist jedoch für die Praxis unzutreffend. Dies geht besonders klar aus Fig. 4 hervor. Man erkennt, daß die niedrigsten Intensitätswerte zu Beginn und am Schluß des Blitzes neben den hohen Intensitäten während der stärksten Flammenentwicklung gar nicht in Betracht kommen. Für die praktische Verwendung des Blitzlichtes ist daher diejenige Zeit als Brenndauer zu betrachten, die während der Emission der größten Lichtmenge verstreicht. Als größte Lichtmenge sind dabei 99 % der Gesamtenergie zu verstehen. Ein Beispiel zur Erläuterung: Stellt man eine Porträtaufnahme mit Blitzlicht her, so ist das Schließen der Augen auf dem Negativ nur dann sichtbar, wenn diese Bewegung noch in die wesentlich hellen Teile des Blitzes fällt. Wann diese auftreten, geht aus Fig. 4 hervor. Aus der angegebenen Pfeilstrecke ersieht man, daß die praktische Brenndauer t_p (vgl. auch Fig. 3) nach der getroffenen Definition $t_p = 0{,}108$ sec, für die übrigen vier Versuche 0,122; 0,102; 0,096; 0,102 sec im Mittel, also

$$\underline{t_p = 0{,}106 \text{ sec}}$$

beträgt. Dieser Wert, der also für die praktische Aufnahme von bewegten Objekten maßgebend ist, muß noch verringert werden, wenn die Aufnahme nicht auf einer Porträtschicht, sondern auf einem steiler arbeitenden Negativmaterial gemacht wird. Bei solchen Schichten fällt nämlich schon mehr als 1 % der Gesamtenergie nicht mehr ins Gewicht, so daß ein noch größerer Teil des energiearmen Abklingungsastes von Fig. 4 fortfällt. Bezogen auf steileres Negativmaterial ist somit die praktische Brenndauer noch kürzer anzusetzen.

6. Die Intensität des Blitzlichtes im Vergleich zu derjenigen anderer Lichtquellen.

Neben dem Blitzlicht haben wir endlich auch noch andere Lichtquellen mit unserem Apparat untersucht, und zwar eine gas-

gefüllte Metallfadenlampe (kurz Nitralampe) von 100 Watt, eine solche von 1000 Watt und die Sonne. Bestimmt man die aktinische Intensität der beiden Nitralampen, so erhält man im ersten Falle 450 HK, im zweiten Falle 19000 HK, bezogen auf die Hefnerkerze als Einheit. Vergleicht man jedoch diese beiden Lampen hinsichtlich ihrer psychologischen Helligkeit durch eine photometrische Messung mit dem Auge, wie dies z. B. die Beleuchtungsindustrie tut, so erhält man, ebenfalls auf die Hefnerkerze bezogen, 90 HK und 1900 HK. Der Widerspruch zwischen diesen beiden Angaben, der etwa den Faktor 5 bei der 100 Watt- und den Faktor 10[1]) bei der 1000 Wattlampe ausmacht, liegt auf der Hand; denn in einem Fall sind es aktinische Kerzen, im anderen Helligkeitskerzen, nach denen gemessen wird. Dieser Vergleich gestattet uns umgekehrt die sonst schwerlich meßbare Maximalhelligkeit vom Blitzlicht (in Helligkeitskerzen) anzugeben, denn man kann ohne großen Fehler annehmen, daß die spektrale Zusammensetzung des Blitzlichtes und des Lichtes einer hochkerzigen Nitralampe annähernd dieselbe ist. (U. a. geht dies aus der Tatsache hervor, daß man Aufnahmen auf Agfa-Farbenplatten sowohl mit Blitzlicht als auch mit Nitralicht ohne Benutzung eines Vorsatzfilters herstellen kann.) Aus der oben angegebenen Maximalintensität des Blitzlichtes in aktinischen Kerzen ($L = 1{,}2 \cdot 10^6$ HK) erhält man für die Maximalhelligkeit des Blitzlichtes durch Multiplikation mit dem erwähnten Bruch 0,1 den Wert $1{,}2 \cdot 10^5$ Helligkeits-HK; dies ist also die Helligkeit, mit der der Blitz dem beobachtenden Auge im Vergleich zu derjenigen einer normalen Kerze erscheint.[2])

Die gleiche Betrachtung haben wir schließlich für die Sonne durchgeführt. Wir fanden bei rotierender Walze für die Intensität

---

[1]) In guter Übereinstimmung mit diesen Werten finden sich bei L. Bloch, Lichttechnik, München und Berlin, Verl. R. Oldenbourg (1921), S. 579 für das Verhältnis von aktinischer Intensität und psychologischer Helligkeit (dort „Aktinität" bezeichnet) folgende Werte: für Nitralampen 7 (entsprechend unseren Faktoren 5 und 10), für Sonnenlicht 12—25 (entsprechend unserem Wert 20). Dagegen scheint uns die Angabe für Magnesiumlicht (Aktinität 20) zu hoch; im Hinblick auf unsere Messungen am Blitzlicht dürfte der Faktor nur höchstens 10 betragen. — Der Begriff „Aktinität" bezieht sich natürlich lediglich auf die verwendete Bromsilberemulsion; die angegebenen Faktoren würden sich daher bei der Betrachtung anderer photochemischer Reaktionen ändern.

[2]) Die noch fehlende Betrachtungsweise im energetischen Maße würde übrigens ungefähr folgende Werte für 1 g Blitzlicht ergeben; Maximalintensität: 6 Lumen energetisch; Gesamtenergie: 0,4 Lumensec energetisch.

des Sonnenlichtes am unbedeckten Himmel $1,5 \cdot 10^6$ MK, während sich in der Literatur die Angabe $L = 8 \cdot 10^4$ MK findet.[1]) Auch diese Diskrepanz (Faktor 20)[2]) ist wieder auf die verschiedene spektrale Zusammensetzung der verglichenen Lichtarten zurückzuführen und andererseits folgt aus dem Vergleich der Intensität des Sonnenlichtes und der Höchstintensität des Blitzlichtes, daß letzteres (1 g in 1 m Entfernung) im Augenblick der höchsten Flammenentwicklung dem Sonnenlicht nahezu äquivalent ist.

Der Kuriosität halber sei schließlich folgende Betrachtung angestellt. Aus der gemessenen Intensität des Sonnenlichtes ($1,5 \cdot 10^6$ MK) und der Entfernung der Sonne von der Erde ($e = 1,5 \cdot 10^{11}$ m) folgt, daß die Sonne in 1 m Entfernung die Intensität $1,5 \cdot 10^6 \cdot 2 \cdot 10^{22} = 3 \cdot 10^{28}$ besitzt. Betrachtet man die Sonne, deren Masse etwa 10^{33} g beträgt, aus Blitzlicht bestehend, so ergibt sich hieraus eine Intensität von $10^6 \cdot 10^{33} = 10^{39}$ HK, also ein beträchtlich höherer Wert als aus der Messung. Dies scheint zunächst nicht erklärlich, da ja die mittlere Sonnentemperatur (10 Millionen Grad) sehr viel höher ist, als die des Magnesiumblitzlichtes. Bedenkt man jedoch, daß lediglich das Licht der Vorderseite der Sonne und hiervon auch nur das der äußersten Sonnenschicht zu uns gelangt, während der Rest der Energie durch Absorption vernichtet wird, betrachtet man also das Licht, das von einer Sonnenscheibe aus Blitzlichtmischung emittiert wird, die pro qcm Oberfläche mit 1 g Mischung besetzt ist, so erhält man den zu der Größenordnung der erstgenannten Zahl ($3 \cdot 10^{28}$) befriedigender passenden Wert von etwa 10^{28} HK. Allerdings erscheint diese Gegenüberstellung gezwungen, da 1 g Blitzlicht beim Entflammen nicht 1 qcm, sondern 10^3 qcm Leuchtfläche entwickelt oder weil, anders betrachtet, die schwarze Sonnentemperatur (6000^0 abs.) beträchtlich höher ist als diejenige der Blitzlichtflamme (etwa 2400^0 abs.). In der Tat ist auch die aktinische Intensität, die von 1 qcm Sonnenoberfläche emittiert wird ($3 \cdot 10^{28} : 10^{22} = 3 \cdot 10^6$ akt. HK cm^{-2}) erheblich größer als diejenige, die 1 qcm der Blitzlichtflamme verläßt

[1]) Vgl. z. B. Littrow, Die Wunder des Himmels 1897, S. 291. Hierzu stimmt auch die im Phys. Handwörterbuch S. 719 angegebene Zahl von $1,35 \cdot 10^5$ MK für die Sonnenhelligkeit außerhalb der Atmosphäre; der ebenda von Gerlach angegebene Wert von $3 \cdot 10^4$ MK, sowie die in Scheiner, Populäre Astrophysik 1912, S. 331 aufgeführte Zahl: $6 \cdot 10^4$ MK führen zu einem größeren Wert für die Aktinität des Sonnenlichts, der an sich wahrscheinlicher ist, als die mit den anderen Angaben gemessenen Aktinitäten.

[2]) Vgl. Anmerkung S. 377.

($1{,}5 \cdot 10^6 : 10^3 = 1{,}5 \cdot 10^3$ akt. HK cm^{-2}); letzterer Wert ist übrigens nur wenig kleiner als die aktinische Flächenintensität des Glühkörpers einer Nitralampe ($= 8 \cdot 10^3$ akt. HK cm^{-2}).

Zum Schlusse möchten wir nicht verfehlen, der wertvollen Unterstützung dankend Erwähnung zu tun, die uns bei den Versuchen und ihrer Auswertung Herr cand. phil. W. Hunger und vor allem Herr Dr. W. Urban geleistet haben.

Zusammenfassung.

1. Es wurde eine Apparatur konstruiert, die zur zeitlichen photometrischen Verfolgung des Verbrennungsvorganges von Blitzlicht dient. Sie besteht aus einer mit photographischem Registriermaterial beschickten, lichtdicht verschlossenen Walze, die sich während des Blitzes an einem Schlitz vorbei bewegt, der mit einer Grauleiter von Dämpfungsfiltern versehen ist.

2. Aus dem Registrierphotogramm lassen sich unter Berücksichtigung der Versuchsbedingungen ableiten: die Intensität des Blitzes zu jedem beliebigen Zeitpunkt einschließlich der Höchstintensität, die Gesamtenergie des emittierten Lichtes, die „totale“ und die „praktische“ Brenndauer des Blitzes (totale Brenndauer = Zeit vom ersten Aufglimmen bis zum vollständigen Verlöschen des Blitzes; praktische Brenndauer = Dauer der praktischen Ausnutzung des Blitzes).

3. Das Blitzlicht wird mit einigen anderen Lichtquellen auf seine aktinische Wirkung und seine Helligkeit verglichen.

4. Für 1 g Agfa-Blitzlichtpulver in 1 m Entfernung ergeben sich folgende Werte:

Maximalintensität	$1{,}2 \cdot 10^6$ HK
Gesamtenergie	$6{,}9 \cdot 10^4$ MKS
Totale Brenndauer	0,183 sec
Praktische Brenndauer . . .	0,106 sec

Zeitlicher Verlauf des Brennvorganges Fig. 4.

Berlin-Treptow, Photochemisches Laboratorium der I. G. Farbenindustrie-A.-G. (Agfa).

Eingegangen am 12. Mai 1927.

Der Zeiteffekt bei den Ausbleichreaktionen.

Von

Lüppo-Cramer.

Mit 2 Figuren im Text.

Die Ausbleichungen des latenten Bildes durch erneute Belichtung, z. B. in Gegenwart von Desensibilisatoren, erfolgen bei gleichem $i \cdot t$ um so weitgehender (natürlich innerhalb gewisser Grenzen), je größer das t ist, d. h. je mehr Zeit dem Prozesse zur Verfügung steht (1). Dies ist eigentlich nicht schwer verständlich, da es sich bei derartigen Umkehrungsreaktionen wohl um vorwiegend chemische Vorgänge handelt, die an sich Zeit gebrauchen, die aber offenbar durch eine „katalytische“ Wirkung des Lichtes abgekürzt wird. Ich gab an den zitierten Orten eine Anzahl derartiger ausgesprochener Zeiteffekte an, die das Gegenstück zu dem seit lange bekannten, aber bis vor kurzem ohne Erklärung gebliebenen Schwarzschild-Effekt darstellen und die dadurch indirekt auch meine Auffassung des Schwarzschild-Effektes als Regressionserscheinung stützen.

Im Verfolge meiner Entdeckung der Desensibilisierung hatte ich schon frühzeitig die Beobachtung gemacht, daß man auf diffus vorbelichteten Platten nach der Imprägnierung z. B. mit Phenosafranin in Gegenwart von Bromkalium bei einer zweiten Belichtung eine vollkommene Ausbleichung erhält, eine Reaktion, die zur Herstellung von direkten Duplikatnegativen auch praktisch brauchbar ist (2).

Ich hatte bei diesen Versuchen mit Phenosafranin im allgemeinen die Beigabe von Bromsalz zur Farblösung für unbedingt erforderlich gefunden, hin und wieder aber auch beobachtet, daß auch bei Abwesenheit von Bromionen eine Ausbleichung (im ungefilterten Lichte) eintrat. Weiter fortgesetzte Beobachtungen über den Zeiteffekt bei der Ausbleichung führten nun zu der Erkenntnis, daß es darauf ankommt, dem photochemischen Prozesse der Ausbleichung in Gegenwart des Safranins die nötige Zeit zu verschaffen, damit auch bei Abwesenheit von Bromionen im gewöhnlichen Lichte brauchbare Umkehrungsbilder entstehen.

Um diese Versuche recht eklatant und zugleich auch bequem zu gestalten, empfiehlt es sich, mit einer intensiven Lichtquelle zu

arbeiten, die auch bei großer Annäherung noch eine genaue Abmessung der Entfernung von der Platte gestattet. Dies gelingt einfach mit einem (lichtsicher ventilierten) Kasten, der im Innern eine 120 kerzige Lampe trägt, und der nach außen durch eine Milchglasscheibe abgeschlossen ist. Diese Scheibe zerstreut das Licht vollständig und stellt somit eine ganz gleichmäßig beleuchtete Fläche als Lichtquelle dar.

Wurden nun passend diffus vorbelichtete und alsdann mit Phenosafraninlösung 1 : 10000 imprägnierte Diapositivplatten unter Eder-Hecht-Skalen in nur 10 cm Entfernung 30 Sekunden lang belichtet, so entstand bei der Entwicklung ein dunkles Bild auf dem verschleierten Grunde; nur der Gelbstreifen der Skala ist auch unter diesen Umständen stets umgekehrt, d. h. hell auf dunklem Grunde. Wurde dagegen in 50 cm Abstand, dem gleichen $i \cdot t$ entsprechend $12^1/_2$ Minuten lang belichtet, so entstand in allen Teilen der Skala ein gutes Ausbleichbild. Die Zeitvariierung hat hier also bei gleichem $i \cdot t$ vollständig entgegengesetzte Reaktionen zur Folge!

Verlängert man unter sonst gleichbleibenden Verhältnissen die absoluten Bestrahlungszeiten auf das 12 fache, so wird die Ausbleichskala auf der in größerer Entfernung (aber immer bei gleichem $i \cdot t$) belichteten Platte ganz bedeutend (bis zu 30^0 E.-H.!) länger, die in geringerer Entfernung kürzer belichtete Platte zeigt aber im Beginn der Skala ein dunkleres Bild auf dem verschleierten Grunde, während hiervon bei der anderen Platte nur eine schwache Andeutung zu erkennen ist.

Die Figuren 1 und 2 stellen einen solchen Vergleich dar, Fig. 1 in 10 cm Entfernung 6 Minuten, Fig. 2 in 50 cm Abstand 150 Minuten belichtet.

Bei raschem Zuströmen der Lichtenergie entsteht also je nach der absoluten Bestrahlungszeit entweder ein ganz oder teilweise „normales“ Bild, während bei langsamerem Zuströmen ein gleichmäßiges Ausbleichbild entsteht, das auch die beträchtlich größere „Empfindlichkeit“ der Ausbleichreaktion infolge des Zeiteffektes zeigt.

Fig. 1 zeigt eine unverkennbare Ähnlichkeit mit früher (3) von mir reproduzierten Ausbleichbildern auf Jodsilberplatten. In beiden Fällen hat anscheinend die an den einer „zweiten Umkehrung“ ähnlichen stärkst belichteten Stellen herrschende größere Intensität des Lichtes bewirkt, daß der umkehrende Prozeß gegenüber der normalerweise schwärzenden Wirkung des Lichtes zurücktritt. Hierbei

spielen wahrscheinlich auch die topographischen Verhältnisse in dem angefärbten Bromsilberkorn eine Rolle.

Fig. 1.

Mit der im vorstehenden festgestellten auch qualitativen Abhängigkeit der Bilder von der Lichtintensität erklärt sich auch die

Fig. 2.

oben angedeutete Unstimmigkeit bei meinen Versuchen zur Herstellung von Duplikatnegativen mittels Phenosafranin im ungefilterten

Lichte bei Abwesenheit von Bromionen. Bei der Gewinnung eines gewöhnlichen Duplikatnegativs kommen natürlich noch wesentlich kürzere Belichtungszeiten in Frage als bei den Sensitometerbelichtungen und deshalb entstanden bei jenen älteren Versuchen überhaupt keine Ausbleichbilder, so daß man entweder zu einem Gelbfilter oder zum Bromsalzzusatz bei der Imprägnierung greifen mußte.

Das Pinakryptolgrün zeigte unter gleichen Verhältnissen bei Belichtungen von 30 Sekunden, bzw. $12^1/_2$ Minuten keine ähnliche Anomalie wie das Phenosafranin in bezug auf Ausbildung eines „normalen" Bildes, sondern gab nur eine Ausbleichung, die aber auch bei der lange belichteten Platte um etwa 20° E.-H. weiter reichte und vor allem viel intensiver war. Ebenso verhielt sich das Pinakryptolgelb. Ähnlich, wenn auch in verschieden hohem Grade, wirken auch Kristallviolett, Fuchsin, Malachitgrün, Brillantgrün, Brillantrhodulinrot. Auch unter strengem Blaufilter erfolgt eine gute Ausbleichung durch Phenosafranin (ohne KBr), wenn dem Prozesse genügende Zeit gewährt wird. Es ist dies vielleicht nicht unnötig zu erwähnen, da man aus der in den Figuren ersichtlichen starken Farbenempfindlichkeit derartiger Schichten schließen könnte, daß im weißen Lichte die langwelligen Strahlen mit ausschlaggebend gewesen seien.

W. Leszynski (4) hatte gefunden, daß unter den von ihm eingehaltenen Versuchsbedingungen das Schwarzschildsche Gesetz für den Herschel-Effekt innerhalb der Variationen der Intensität im Verhältnis 1 : 75 nicht nachzuweisen war. Ich suchte a. a. O. eine Erklärung jenes negativen Befundes von Leszynski zu liefern, fand indessen im Verfolge der oben wiedergegebenen neuen Versuche, daß der Zeiteffekt, d. h. das Gegenstück des Schwarzschild-Effektes sehr wohl auch bei dem Herschel-Effekt eine Rolle spielt.

Um nicht gar zu unbequem lange Expositionszeiten im roten Lichte zu benötigen, wurde die stets von mir verwendete Bromsilber-Diapositivemulsion nach dem Waschen noch $1^1/_2$ Stunden bei 65° nachgereift. Derartige Platten wurden zuerst unter dichtem Gelbfilter diffus vorbelichtet (5) und dann hinter zwei übereinandergelegten Rotscheiben nach E. König und der Milchglasscheibe einerseits in 10 cm, andererseits in 50 cm Entfernung skalenmäßig belichtet. Sehr ausgeprägte Resultate erhielt ich bei sehr langer (10 Stunden) Bestrahlung in der größeren Entfernung und dem gleichen $i \cdot t$ entsprechend nach 24 Minuten auf der in nur 10 cm Abstand belichteten Platte. Die erstere Platte war um mindestens 20° E.-H.

weiter ausgebleicht als die in kürzerer Entfernung rotbelichtete Platte, ihre Skala reichte annähernd so weit (über 80°) wie eine $2^1/_2$ Stunden in 10 cm Abstand, also rund sechsmal länger als dem gleichen $i \cdot t$ entsprechend belichtete Vergleichsplatte.

Auch auf ungereiften und mit gewöhnlichem Lichte vorbelichteten Diaplatten sowie unter Anwendung tiefdunkelroter Scheiben (Kombination von Rotfilter mit Blaufilter nach E. König) wurde eine ähnliche Überlegenheit der lange (15 Stunden) belichteten Platte festgestellt.

Der Herschel-Effekt ist also doch auch weitgehend vom Zeiteffekt abhängig, er unterliegt aber keiner Verzögerung im Sinne des Schwarzschild-Effektes, sondern die Zeit arbeitet für ihn.

Daß auch die gewöhnliche Solarisation durch den Zeiteffekt bedeutend gefördert wird, stellte ich bereits in den früheren Untersuchungen fest. Auch bei den relativ kurzen Belichtungen, die im vorstehenden zur Anwendung kamen, $12^1/_2$ Minuten gegenüber 30 Sekunden in 50 bzw. 10 cm Abstand trat diese Förderung der Solarisation durch den Zeiteffekt eklatant hervor. Es wurden für diese Versuche wieder die besonders leicht solarisierenden Platten verwendet, die zuerst bis zum Schwärzungsmaximum diffus vorbelichtet waren. Die in 50 cm Abstand nachbelichtete Platte zeigte ein über 20° E.-H. weiter reichendes Solarisationsbild.

Literatur.

1) Lüppo-Cramer, Phot. Korr. 1927, Nr. 4; Phot. Industrie 1927, Nr. 20.

2) Lüppo-Cramer, Grundl. d. photogr. Negativverf. (Eders Handb. II. 1), Halle 1927, S. 577, dort frühere Literatur.

3) Lüppo-Cramer, Negativentwicklg. bei hellem Lichte, II. Aufl., Leipzig 1922, S. 155.

4) W. Leszynski, Zeitschr. wiss. Photogr. **24**. 752. 1926; vgl. dazu auch Lüppo-Cramer, Phot. Korr. 1927, S. 105.

5) Lüppo-Cramer, Camera (Luzern) 1927, Nr. 10, S. 259.

(Eingegangen 9. Mai 1927.)

Eine rechnerische Methode zur Bestimmung der Belichtungszeit in der Photographie.

Von

Bernhard Schultze-Naumburg.

Mit 3 Figuren im Text.

Es ist eine bekannte Tatsache, daß die Schätzung der Belichtungszeit durchaus nicht einfach ist und auch nicht ohne weiteres erlernt werden kann. Hilfsmittel wie Belichtungstabellen, Lichtmesser oder der Justophot bilden keineswegs eine Anleitung hierzu, und zwar deshalb nicht, weil sie den Amateur über die tatsächlichen Verhältnisse im unklaren lassen. In mehr oder minder geheimnisvollem Verfahren wird ein Wert ermittelt, welchen man als richtigen nun wohl hinnehmen muß, der jedoch auch einmal falsch sein kann.

Und doch liegen die tatsächlichen Verhältnisse recht einfach: Nehmen wir zunächst konstante Plattenempfindlichkeit und Lichtstärke des Objektivs an, so verhält sich die Belichtungszeit umgekehrt proportional zur Helligkeit des zu photographierenden Gegenstandes, und die Helligkeit des Gegenstandes[1]) hängt nur von zwei Faktoren ab:

1. der Stärke des auffallenden Lichtes, der Beleuchtung, welche wir in Meterkerzen (= Lux) messen, und

2. dem Reflexionsvermögen oder der Albedo[2]) des Gegenstandes.

Wir können für die Belichtungszeit t die Gleichung aufstellen:

$$t = \frac{C}{\text{Albedo } x \text{ Beleuchtung}}.$$

Der Proportionalitätsfaktor C hängt nur von der Plattenempfindlichkeit und der Lichtstärke des Objektivs ab, und wurde in nachstehender Tabelle für die in der Praxis vorkommenden Werte berechnet; die Zahlen sind abgerundet.

---

[1]) Wir verstehen darunter denjenigen dunkelsten Punkt des photographischen Objektes, welcher im Negativ noch gerade durchgezeichnet werden soll.

[2]) Unter Albedo versteht man das Verhältnis: $\frac{\text{reflektiertes Licht}}{\text{auffallendes Licht}}$.

Scheiner-grade	Plattensorte	1 : 1,8	1 : 2,7	1 : 3,5	1 : 4,5	1 : 6,3	1 : 9
23		0,12	0,3	0,5	0,8	1,5	3
20	Ultra-Rapid	0,25	0,55	1	1,5	3	6
17	Extra-Rapid	0,5	1,1	2	3	6	12
14	Normal	1	2,2	4	6	12	25
11		2	4,5	7	12	25	50
8		4	9	15	25	50	100

Zahlenwerte der Konstante *C*.

Da sich der Amateur wohl meist auf eine Plattensorte einarbeitet und wohl auch das gleiche Objektiv benutzt, braucht er sich nur die Zahl *C* zu merken, welche bei Verwendung einer Gelbscheibe mit dem Verlängerungsfaktor derselben zu multiplizieren ist. Will man nicht mit voller Öffnung arbeiten, sondern abblenden, so verlängert man die Belichtungszeit entsprechend; die Helligkeitswerte benachbarter Blendenzeichnungen verhalten sich ja meist wie 2 : 1, z. B. 1 : 4,5 und 1 : 6,3.

Die Stärke der Beleuchtung kann mit Hilfe eines Aktinometers (Lichtmessers) ermittelt werden, welchen man auf „Meterkerzen" eicht. Die Sonnenbeleuchtung hat bei klarem Himmel um die Mittagszeit eine Intensivität von 60 000 Lux im Juni, 40 000 Lux im März oder September und 5000 Lux im Dezember; die Zahlen gelten für das mittlere Deutschland (51°). Das diffuse Himmelslicht vergrößert diesen Wert noch erheblich, muß also bei der Eichung abgeblendet werden. Die bei der Eichung gefundene Konstante, nämlich die Helligkeit, welche einer Aktinometerzeit von 1 Sekunde entspricht (bei Wynnees Infallible z. B. 160 000 Lux), wird notiert und eine beliebige Beleuchtungsstärke gefunden, indem man obigen Wert durch die Aktinometerzeit dividiert.

Man kann die Beleuchtungsstärke auch aus untenstehender Fig. 1 [1]) entnehmen, in welcher sie als Funktion der Tages- und Jahreszeit dargestellt ist; die Werte gelten für klaren Himmel.

Die Tagesbeleuchtung schwankt zwischen festen Grenzen, 80 000 Lux mittags im Sommer, 1500 Lux bei Sonnenuntergang; bei einiger Übung wird man die Helligkeit bald mit genügender Genauigkeit schätzen können.

Die Albedo wird man zweckmäßigerweise nicht in jedem Einzelfall bestimmen. Es ist dies auch gar nicht nötig, da für verschiedene Gattungen von Aufnahmen gewisse Durchschnittswerte

[1]) Nach einer Anregung in der photogr. Rundschau, Jahrg. 1911, S. 42.

Geltung haben, welche in folgendem besprochen werden sollen. Ich möchte vorausschicken, daß man bequemer mit dem reziproken Wert der Albedo rechnet, welcher dann den Helligkeitsunterschied zwischen hellstem[1]) und dunkelstem Teil des zu photographierenden Gegenstandes bezeichnet und für welchen die Bezeichnung „Objektumfang" gebräuchlich ist. Unsere Gleichung nimmt dann die Form an:

$$t = C \cdot \frac{\text{Objektumfang}}{\text{Beleuchtung}^{2})}.$$

Fig. 1.

Will man den Objektumfang nicht messen (das Verfahren ist für die Praxis meist zu umständlich), so schätze man ihn an Hand folgender Durchschnittswerte:

Offene Landschaft ohne Vordergrund . .	10
Landschaft mit Vordergrund	50—100
Landschaft mit sehr dunklen beschatteten Teilen im Vordergrund	500—1000

[1]) Vorausgesetzt, daß der hellste Teil 100% des Lichtes reflektiert, z. B. weiße Wolken im Bilde.

[2]) Darunter wird die größte Helligkeit verstanden.

Direkte Sonnenbeleuchtung erhöht diese Werte um das 2—4 fache.

Porträts je nach Aufhellung der beschatteten Partien . . . . , . . . 50—100

Bei Innenaufnahmen endlich können Werte von 1000—10000 vorkommen, Helligkeitsunterschiede, welche die Platte schließlich nicht mehr bewältigt. Wir müssen eben außer der Empfindlichkeit der Platte noch eine andere Eigenschaft berücksichtigen, ihre Gradation, deren Besprechung hier nicht umgangen werden kann.

Perutz-Braunsiegel.

Fig. 2.

Hauff Ultra-Rapid.

Fig. 3.

Stellt man in einem Koordinatensystem die Schwärzung als Funktion der Belichtung graphisch dar, so ergibt sich die sogenannte Schwärzungskurve, aus welcher alle Gradationseigenschaften der Platte abgelesen werden können. Ich führe nachstehend zwei verschiedene Schwärzungskurven an, von denen die Perutz-Braunsiegel charakteristisch für orthochromatische Platten, die Hauff Ultra-Rapid charakteristisch für weicharbeitende, nichtorthochromatische Momentplatten ist.

Die Güte der Detailwiedergabe (d. h. die Wiedergabe der Helligkeitsunterschiede) hängt von der Neigung der Schwärzungskurve an der betreffenden Stelle ab; mit zunehmender Steilheit der Kurve nimmt auch die Detailwiedergabe zu; sinkt die Neigung der Kurve unter einen gewissen Grenzwert, welcher bei der Braunsiegelplatte

etwa im Punkt 300 erreicht ist, so werden überhaupt keine Detaills mehr wahrgenommen.[1])

Wollen wir nun z. B. eine Landschaft mit sehr dunklem Vordergrund photographieren, bei welcher der Objektumfang 1000 beträgt, so müssen wir auf die Wiedergabe der Wolken verzichten, da dieselben dann in den Punkt 1000 der Schwärzungskurve fallen. Oder wir verzichten den Wolken zuliebe auf Details in den dunklen Schatten, die, wenn sie räumlich nicht zu ausgedehnt sind, die Bildwirkung nicht beeinträchtigen.

Bei Schneeaufnahmen sind die Details in der Schneefläche am wichtigsten; sie sind andererseits nicht stark ausgeprägt, dürfen also nicht verringert werden; die Neigung der Kurve darf nicht unter 45^0 sinken, welches bei der Braunsiegelplatte schon im Punkt 30 der Fall ist.

Sehr viel bequemer macht es uns die Ultra-Rapidplatte, welche eine geradezu ideale Schwärzungskurve aufweist; die Kurve wird in den Lichtern sogar noch steiler. Mit ihr läßt sich noch ein Objektumfang von 4000 bewältigen. Allerdings ist die Anwendungsmöglichkeit wegen mangelnder Orthochromasie beschränkt.

Schwärzungskurven sind leider schwer zu erhalten; es wäre zu wünschen, daß die Firmen für ihre verschiedenen Plattensorten solche herausgeben.

Manchem Leser mag die Methode wohl etwas umständlich erscheinen; für den Gelegenheitsphotographen ist sie auch nicht erdacht, sondern für den ernsthaften Lichtbildner. Wer sich aber die Mühe gibt und sich in den Gedankengang vertieft, wird entdecken, daß die Belichtungszeit rasch und einfach im Kopf auszurechnen ist, und das ferner, da man sich stets Beleuchtung und Objektumfang klar machen muß, eine falsche Belichtungszeit nicht so leicht vorkommt. Das zeigt sich besonders bei außergewöhnlichen Aufnahmen, beispielsweise einer Mondscheinaufnahme, wo die Belichtungstabelle versagt: wir nehmen eine Platte von 17^0 Sch. und eine Lichtstärke von 1:4,5 an, der Objektumfang sei 100; dann ist die Belichtungszeit (hellster Vollmondschein = 0,25 Lux)

$$t = 3 \cdot \frac{100}{0{,}25} = 1200 \text{ Sekunden} = 20 \text{ Minuten.}$$

---

[1]) Es ist hier nicht möglich, näher auf die Detailwiedergabe einzugehen; ich verweise auf das ausgezeichnete Buch von Goldberg, „Der Aufbau des photographischen Bildes". Verlag Knapp, Halle a. S. 1922.

Ähnliches gilt für Aufnahmen bei künstlichem Licht. Will man Zeichnungen oder Gemälde reproduzieren (Objektumfang 10—30), versuche man den steilsten Teil der Schwärzungskurve auszunutzen.

Die Beispiele ließen sich beliebig vermehren, doch ist das an dieser Stelle nicht möglich; der Leser soll zu selbständiger gedanklicher Betätigung angeregt werden.

Eingegangen am 17. Mai 1927.

Bücherbesprechung.

(Ref.: K. Schaum.)

Hermann Ambronn und **Albert Frey**, Das Polarisationsmikroskop; seine Anwendung in der Kolloidforschung und in der Färberei. 194 S. mit 48 Fig. und 1 farbigen Tafel. (Kolloidforschung in Einzeldarstellungen, Bd. 5.) Leipzig 1926, Akad. Verl. M. 12.—.

Es kann keinem Zweifel unterliegen, daß die zweckmäßige Anwendung mikroskopischer Untersuchungsmethoden chemische Arbeiten sowohl wissenschaftlichen wie auch technischen Charakters in weit höherem Grade zu fördern vermag, als der Chemiker, dem die mikroskopischen Hilfsmittel meist nicht genügend bekannt sind, im allgemeinen annimmt. Wie der Berichterstatter aus eigener Erfahrung weiß, ist die Beteiligung der Studierenden an besonderen mikroskopischen Übungen keine allzu rege, so daß es wünschenswert erscheint, die wichtigsten Methoden in das physikalisch-chemische Praktikum aufzunehmen, aus dem sich schließlich allerhand Bestandteile von mehr historischem Wert zugunsten optischer, speziell mikroskopischer und spektroskopischer Verfahren streichen lassen. Zu den bekannten Schriften über die Anwendung des Mikroskops und speziell des Polarisationsmikroskops von W. Scheffer, O. Lehmann, E. Weinschenk, F. Rinne u. a. gesellt sich nun die vorliegende Anleitung, welche nach einer gründlichen Darlegung der optischen Grundlagen (Polarisation, Interferenz u. a.) eine ganz ausgezeichnete Zusammenfassung der Doppelbrechungserscheinungen in dispersoiden Systemen und eine sehr willkommene Darstellung der optischen Untersuchungsmethoden zur Erschließung des submikroskopischen Feinbaues dispersoider Systeme enthält. Es bedarf keiner näheren Begründung, daß das Werk nicht nur dem Chemiker, sondern auch dem Physiker und ganz besonders dem Biologen die besten Dienste zu leisten vermag.

Ambronn-Festschrift der Kolloidchemischen Beihefte. Unter Mitarbeit von Freunden, Verehrern und Schülern herausgegeben von A. Frey und Wo. Ostwald. 376 S. Dresden 1927, Th. Steinkopff. M. 18.—.

Mit tiefer Wehmut zeigt der Berichterstatter die Festschrift an, welche Hermann Ambronn unsere herzlichsten Glückwünsche zu seinem 70. Geburtstag überbrachte. Unsere Hoffnung, daß dem Jubilar noch eine lange Reihe froher Jahre beschieden sein möge, ist nicht in Erfüllung gegangen. Doch wird die Schrift mit den zahlreichen Hinweisen auf Ambronns Arbeiten ein Denkmal bleiben für den hochverdienten Forscher und dazu beitragen, daß sein noch keineswegs voll gewürdigtes Lebenswerk die gerechte Anerkennung findet.

Edmund Hoppe, Geschichte der Optik. 263 S. Leipzig 1926, J. J. Weber. M. 7.— geb.

Die Optik steht dank ihrer bewundernswerten experimentellen und theoretischen Gestaltung und der erstaunlichen Leistungsfähigkeit ihrer Anwendungen in fast allen Gebieten menschlicher Forschung im Vordergrund des wissenschaftlichen Interesses. Eine Darstellung ihres Werdeganges wird um so willkommener sein, da eine neuere Geschichte der Optik bisher nicht existierte. Jedes einzelne Problem wird seiner gesamten Entwicklung nach geschildert; 530 Zitate ermöglichen dem Interessenten das Zurückgehen auf die Quellen. Die Darlegungen sind bei aller Kürze von großer Sachlichkeit und Klarheit. Dem schönen Buch ist eine möglichst große Verbreitung zu wünschen; Dozenten und Lehrer sollten es bei den Vorbereitungen für Vorlesungen und Unterrichtsstunden eingehend berücksichtigen. Die Geschichte der Naturwissenschaften (auch die der Mathematik) wird im Unterricht viel zu wenig beachtet, zumal an den Mittelschulen; wenn auch die Kulturgeschichte jetzt mehr gepflegt wird als in früheren Zeiten, in denen die Kriegsgeschichte vorherrschend war, so scheint doch dem Berichterstatter eine Vertiefung des naturwissenschaftlich-mathematischen Unterrichts nach der historischen Seite sehr wünschenswert. Hoppes Geschichte der Optik sollte in jeder Schulbücherei neben Dannemanns bekanntem Werk über die Entwickelung der Naturwissenschaften stehen, das doch dort hoffentlich nicht fehlt?!

E. Vogel, Taschenbuch der Photographie. 246.—260. Tausend. Bearbeitet von Karl Weiss. 298 S. mit 258 Abb. Berlin 1927, Union.

Die Neuauflage des weitverbreiteten Taschenbuchs berücksichtigt die Fortschritte, welche die photographische Technik in den letzten zwei Jahren gemacht hat. Aufnahme, Negativ- und Positivverfahren werden in bewährter Weise geschildert.

Ludwig David, Ratgeber im Photographieren. 206.—215. Aufl. 266 S. mit 102 Textbildern, 31 Bildertafeln u. a. Halle 1927, W. Knapp. M. 2.40.

Davids Ratgeber hat sich einen so großen Freundeskreis erworben, daß es einer besonderen Empfehlung der Neuauflage nicht bedarf. Daß der Preis trotz der zahlreichen Tafeln so niedrig gehalten wurde, wird besonders dankenswert empfunden werden.

J. M. Eder, Rezepte, Tabellen und Arbeitsvorschriften für Photographie und Reproduktionstechnik. 12.—13. Aufl. 387 S. Halle 1926, W. Knapp. M. 6.50.

Eders beliebtes Rezeptenbuch liegt in völlig neuer Bearbeitung vor; es umfaßt nunmehr das Gesamtgebiet der Photographie. Die Arbeitsvorschriften sind auf Grund der Ergebnisse wissenschaftlicher Forschungen näher begründet worden. Besonders wertvoll werden den Interessenten die Abschnitte über Sensitometrie und über Sensibilisierung sein.

Photographischer Notizkalender für das Jahr 1927. 30. Jahrgang; bearbeitet von P. Hanneke. Mit einem Anhang über gewerbliche Bestimmungen, bearbeitet von A. Arnold. 214 S. Halle 1927, W. Knapp. M. 3.50 geb.

Die bekannte Sammlung von Rezepten und Tabellen berücksichtigt in der neuen Ausgabe alle wesentlichen Neuerscheinungen in Vorschriften und im Gebrauchsmaterial für Berufs- und Liebhaberphotographie.

Hilfsbuch für den Kameramann. (Enzykl. d. Photographie u. Kinematographie, Heft 111.) 51 S. mit 74 Abb. Halle 1926, W. Knapp. M. 1.50.

Eine kurze Anleitung für die Handhabung kinematographischer Apparate bei der Aufnahme.

arl Albert, Lexikon der graphischen Techn en. 312 S. Halle 1927, W. Knapp. M. 13.60.

Das Werk stellt die Fortsetzung des vom gleichen Verfasser bearbeiteten „Führer durch die Reproduktionsverfahren" (1908) dar; die in den vergangenen beiden Dezennien gemachten Fortschritte sind eingehend berücksichtigt. Jedem Schlagwort sind die entsprechenden Literaturnachweise hinzugefügt.

Max Schirner, Sportphotographie. (Bücherei der Liebhaberphotographen; herausg. von W. Warstadt. I. Reihe, Heft 7.) 28 S. mit 22 Abb. Halle 1927, W. Knapp. M. 1.80.

Eine kurze Anleitung für Ausrüstung und Arbeitsweisen des Sportphotographen, die alle Arten sportlicher Betätigung berücksichtigt.

L. Moholy-Nagy, Malerei, Photographie, Film. (Bauhausbücher, herausg. von Walter Gropius und L. Moholy-Nagy; Heft 8.) 133 S. mit zahlreichen Abb. und Tafeln.

Die vorliegende Schrift will zeigen, daß die Photographie keineswegs nur ein mechanisches Notierverfahren ist, sondern auch schöpferisches Ausdrucks- und Gestaltungsmittel sein kann.

Julius v. Ries, Einige okkulte Phänomene und ihre physikalische Deutung. 16 S. mit 6 Abb. Bern 1927, P. Haupt. M. 1.20.

Zahlreiche Menschen, die ernsten religiösen Gedanken und Empfindungen ablehnend gegenüberstehen, begeistern sich für okkulte Phänomene zweifelhaften Inhaltes und noch zweifelhafterer Herkunft. Ihnen sei die vorliegende kleine Schrift empfohlen, in welcher die seelische Beeinflussung des Pulsschlags (durch einen in die Achselhöhle gedrückten Apfel), die magnetische Wirkung eines Mediums auf eine Kompaßnadel (durch magnetisierte Korsettstangen), die Telekinese eines Totenschädels (durch einen in ihm versteckten Maulwurf) u. a. beschrieben werden. Verf. berichtet ferner über die bekannten sog. „Effluviographien", welche durch Temperaturdifferenzen der photographischen Schicht während des Entwicklungsvorganges hervorgerufen werden; wenn auch diese natürlich nichts Okkultes darstellen, können sie nach Ansicht des Verf. vielleicht diagnostische Bedeutung gewinnen.

Für die Redaktion verantwortlich: Prof. K. Schaum in Gießen.

Mit einer Beilage des Verlags „Das Deutsche Lichtbild“ Robert & Bruno Schultz, Berlin W 9 Schellingstraße 12

XXIV. Band Heft 12

9 T

ZEITSCHRIFT

für

wissenschaftliche Photographie Photophysik und Photochemie

Unter Mitwirkung befreundeter Fachgenossen

insbesondere von

H. Kayser
o. em. Professor an der Universität Bonn

herausgegeben von

K. Schaum
o. ö. Professor an der Universität Gießen

Mit 8 Figuren im Text

1927

Verlag von Johann Ambrosius Barth in Leipzig
Salomonstraße 18b

Bestellungen auf die Zeitschrift werden von allen Buchhandlungen und von der Verlagsbuchhandlung entgegengenommen. Der Abonnementspreis beträgt pro Band im In- und Ausland Rm. 24.—, bei direkter Zusendung einschließlich Porto im Inland Rm. 25.—, im Ausland Rm. 25.20.

September 1927

Inhaltsverzeichnis.

Originalarbeiten.

Anfragen und Manuskriptsendungen sind zu richten an

Professor Dr. K. Schaum, Gießen, Wilhelmstr. 14.

Die Redaktion bittet die Verfasser einschlägiger Werke und Monographien sowie deren Verleger um Zusendung von Rezensionsexemplaren, damit eine schnelle und vollständige Berichterstattung möglich ist.

Für die Aufnahme von Dissertationen gelten besondere Bedingungen, welche vom Verlag bekanntgegeben werden.

Zeitschrift für wissenschaftliche Photographie, Photophysik und Photochemie

XXIV. Band. 1927. Heft 12.

Über optische Sensibilierung mit Farbstoffen.

Von

K. Burgherr.

Mit 6 Figuren im Text.

1. Einleitung.

Im Jahre 1873 entdeckte H. W. Vogel, daß das Bromsilberkorn der Kollodiumplatte durch Baden in Farbstofflösungen lichtempfindlich wird für die von Farbstoffen absorbierten Spektralgebiete. — Diese als „optische Sensibilierung“ bezeichnete Wirkung fand sich alsbald auch bei der Bromsilbergelatineplatte. — Sowohl saure, wie basische Farbstoffe, sowohl künstliche, wie natürliche, darunter vor allem nach Edm. Becquerel das Chlorophyll, besitzen diese Eigenschaft, vorzugsweise dann, wenn sie fluoreszieren.[1])

Die optische Sensibilierung ist schon immer als eine katalytische Wirkung angesehen worden, insofern, als anzunehmen war, daß den Farbstoffen die Funktion zukommt, die von ihnen absorbierte Lichtenergie auf das Bromsilber zu übertragen, um sodann chemisch unverändert aus dem Prozeß hervorzugehen. Indessen blieb es bei der Annahme, bis kürzlich von J. Eggert[2]) durch quantitative Messungen nachgewiesen wurde, daß bei einer bestimmten Belichtung eine bestimmte in der Schicht vorhandene Menge Erythrosin ungeändert erhalten blieb, während gleichzeitig auf jedes Molekül Erythrosin zwanzig Moleküle Silberbromid reduziert wurden.[3]) Die optische Sensibilierung blieb nicht beschränkt

---

[1]) Vgl. J. M. Eder, Die Photographie mit Bromsilbergelatine, Halle 1890 S. 154, (3. Heft des ausführl. Handbuches der Photographie). Derselbe, Handbuch der Photographie II, 2. Aufl., Halle 1898, S. 447.

[2]) Zeitschr. f. Elektroch. 32, 496, 1926.

[3]) Anmerkung: Es sei an dieser Stelle daran erinnert, daß W. Reinders (Zeitschr. f. physik. Chem. 77, 677—699, 1911) nachgewiesen hat, daß Silberchlorid, sowohl als Gel, wie als Kristall, von Erythrosin und von anderen Farbstoffen homogen durchgefärbt wird. Es ist sonach nicht weiter merkwürdig, daß, wie Eggert berichtet, das sensibilierte Bromsilberkorn nach der Belichtung in seinem Innern Silberkerne erkennen läßt. Besondere Annahmen über Elektronenwanderung sind nach Meinung von Prof. Baur zur Erklärung dieses Befundes nicht nötig.

auf die photographische Platte. Es wurden in der Folge nicht nur zahlreiche Photolysen gefunden, die durch Farbstoffe in Gang gebracht werden, sondern auch viele andere, bei denen der Sensibilator anderen Stoffklassen angehört. Von besonderem Belang erschienen die biologischen Lichtwirkungen fluoreszierender Farbstoffe, bekannt unter dem Namen der „photodynamischen Erscheinung".[1])

Von anderen Sensibilierungen durch Farbstoffe seien nur erwähnt die Photolyse der Ederschen Lösung (Ammoniumoxalat und Quecksilberchlorid) durch Eosin[2]) und die neuen Arbeiten von K. Noack[3]) über die Oxydation von Natriumsulfit, Benzidin und pflanzlichen Chromogenen mit Luftsauerstoff unter dem Einfluß von Eosin und anderen Farbstoffen und ganz besonders von Chlorophyll.

Wie erwähnt, sind optische Sensibilierungen nicht nur auf Farbstoffe beschränkt. Ausführlicher untersucht von hierher gehörenden Fällen sind die Photolysen durch Uranylsalze[4]), sowie einige Photolysen unter dem Einfluß von Zinkoxyd[5]), auf die in neuerer Zeit wegen ihrer maltechnischen Bedeutung das Interesse hingelenkt wurde. Nachdem es sich also erwiesen hat, daß die optische Sensibilierung eine Erscheinung ist, die sowohl sehr verbreitet als auch vielgestaltig ist, bedürfen wir einer Theorie, welche das Gemeinsame und das Unterscheidende daran mit einer gewissen Treue wiederzugeben vermag. Eine solche Theorie hat E. Baur[6]) im Jahre 1918 entwickelt, indem er annahm, daß der phototrope Zustand, in den ein Molekül gerät, wenn es ein Lichtquant absorbiert hat, einer elektrischen Polarisation gleichkommt, welche einen

---

[1]) H. v. Tappeiner, „Die photodynamische Erscheinung", Ergebnisse der Physiol. **8**, 698—741, 1909. Derselbe, Methoden beim Arbeiten mit sensibilisierenden fluoreszierenden Stoffen, in Abderhaldens Handbuch der biolog. Arbeitsmethoden, Lieferung 98, S. 1071—1082, 1923. Hermann Pfeiffer, Der Nachweis photodynamischer Wirkungen fluoreszierender Stoffe am lebenden Warmblüter. Ebenda, Lieferung 98, S. 1081—1102.

[2]) O. Gros, Zeitschr. f. physik. Chem. **37**, 192, 1901 und Chr. Winther und Oxholt Howe, Zeitschr. f. wiss. Phot. **13**, 89, 1913.

[3]) K. Noack, Zeitschr. f. Botanik **10**, 561, 1918; **12**, 273, 1920; **14**, 1, 1922. Derselbe, Naturwiss. **14**, 383, 1926.

[4]) E. Baur und A. Rebmann, Helv. Chim. Acta **5**, 221, 1922; E. Baur, Zeitschr. f. Elektrochem. **25**, 102, 1919; **29**, 105, 1923; P. Büchi, Zeitschr. f. physik. Chem. **111**, 269, 1924.

[5]) A. Eibner, Chem. Ztg. **35**, 753, 774, 786, 1911; **37**, 137, 178, 197, 1913; Chr. Winther, Zeitschr. f. wiss. Phot. **21**, 147—167, 175—185, 1922; A. Perret, Journ. chim. phys. **23**, 97, 1926; E. Baur, Zeitschr. phys. Chem. **120**, 278, 1926.

[6]) Hel. Chim. Acta **1**, 186, 1918.

positiven und einen negativen Pol schafft. Der eine wirkt als Anode, der andere als Kathode einer molekularen Elektrolyse, deren Ergebnis einerseits die Rückkehr des Sensibilators in den Dunkelzustand, anderseits die zu beobachtende Photolyse ist.

Die Theorie nahm ihren Ausgang von den Erscheinungen des Becquerel-Effektes.[1]) Sie stellt die nicht sensibilierte Photolyse als einen Sonderfall der sensibilierten hin, der dann eintritt, wenn der Sensibilator auf sich selbst wirkt, und sie betrachtet die Photolyse überhaupt als eine Art Elektrolyse, indem sie einen Parallelismus zwischen Elektrolyse und Photolyse fordert. Als Beispiel für die Anwendung der Theorie, und zwar als ein solches, welches nahe Beziehungen zu dem praktischen Fall der photographischen Sensibilierung hat, werden nachfolgend Untersuchungen mitgeteilt an Systemen, die aus Farbstoff, Silbernitrat und Reduktionsmitteln bestehen.

2. Plan der Untersuchung.

Nennen wir den Lichtempfänger E und stellen wir den phototropen Zustand, in dem er sich befindet, nachdem er ein Lichtquantum absorbiert hat, dar, durch das Symbol

$$E\begin{cases}\oplus\\ \ominus\end{cases},$$

womit ausgedrückt sein soll, daß er auf seine Umgebung gleichzeitig als Oxydator und als Reduktor zu wirken imstande ist. Es ist dann nach E. Baur die optische Sensibilierung eine Abgabe des verlagerten negativen Elektrons etwa an ein Kation und seine Wiederanlagerung auf stabiler Bahn, nachdem es etwa einem Anion entrissen worden ist. Nehmen wir als Lichtempfänger z. B. Eosin und als System, auf das gewirkt werden soll, die Edersche Lösung, so ist die Photolyse zu schreiben:

$$\text{Eosin}\begin{cases}\oplus + \frac{1}{2}\,C_2O_4'' = CO_2\\ \ominus + HgCl_2 \;\; = HgCl + Cl'\end{cases}.$$

Die Theorie sieht vor, daß sowohl der Anoden- wie der Kathodenprozeß, wie auch der Lichtempfänger auf das mannigfaltigste variiert werden kann. Z. B. nahm E. Baur[2]) 1918 als kathodischen Depolarisator Silbernitrat und als anodischen Depolarisator Rohrzucker und als Farbstoffe Rhodamin und Chininsulfat.

---

[1]) Vgl. G. Trümpler, Zeitschr. phys. Chem. **90**, 385, 1915; E. Hatt, ebenda **92**, 513, 1917; E. Staechelin, ebenda **94**, 542, 1920.

[2]) Helv. Chim. Acta **1**, 194, 1918.

Solche Systeme sollten nun genauer untersucht werden. Es sollte gezeigt werden, daß die Wahl der anodischen Depolarisatoren grundsätzlich frei bleibt, daß die Farbstoffe, die aus der photographischen Praxis als Sensibilatoren bekannt sind, grundsätzlich auch ein Lösungssystem wie Silbernitrat und Rohrzucker zur Reaktion bringen, daß der Farbstoff grundsätzlich erhalten bleibt usf. Nun war damit zu rechnen, daß das Silbersalz und das Reduktionsmittel einen gewissen Umsatz schon ohne den Sensibilator ergeben würden, ebenso, daß der Farbstoff mit dem Silbersalz auch für sich allein reagieren würde. Als Maß der Sensibilierung ist dann die Beschleunigung des Umsatzes im zusammengesetzten, ternären System gegenüber den beiden binären Systemen zu betrachten.

Weiter war die folgende Frage aufzuklären. Nimmt man das Reduktionsmittel im Überschuß, so sollte die Photolyse, wenn sie störungsfrei nach jenem Schema verläuft, linear mit der Zeit bis zur Erschöpfung des Silberionengehaltes weitergehen. Nun wissen wir aber, daß die Photolysen sehr oft durch das Reaktionsprodukt gehemmt werden, Auch in der photographischen Platte geht die Silberausscheidung nur im Beginn der Belichtung mit konstanter Geschwindigkeit vor sich.[1]) Sehr genau ist die Hemmung untersucht und erörtert von E. Hatt[2]) bei der Photolyse des Uranylformiats. Vom Standpunkt der Theorie Baurs ist diese Hemmung einfach als gegenseitige Depolarisation zu verstehen. Diese muß zu einem stationären Zustand führen.

Im vorliegenden Fall ist zu bedenken, daß das Silber in äußerst feiner, fast kolloider Zerteilung entsteht und also in der Lösung fast homogen verteilt ist. Es kann selbst anodisch depolarisieren, so daß wir einen Reaktionszirkel bekommen mit der Gesamtwirkung Null, entsprechend dem Schema

$$E\begin{cases}\oplus + Ag = Ag^{\cdot} \\ \ominus + Ag^{\cdot} = Ag\end{cases}.$$

Eine solche Wirkung hat sich in meinen Versuchen auch durchgängig gezeigt. Ich bekam immer stationäre Zustände, lange bevor eine starke Konzentrationsabnahme des Silbernitrats eingetreten war.

Im binären System Farbstoff–Silbernitrat fand sich ebenfalls Umsetzung. Hier galt es festzustellen, ob der Farbstoff so wirken kann, wie E. Baur und A. Perret[3]) beim Zinkoxyd gefunden haben,

[1]) Vgl. J. Eggert, Zeitschr. f. Elektrochem. **32**, 496, 1926.

[2]) Zeitschr. phys. Chem. **92**, 513, 1917.

[3]) Helv. Chim. Acta **7**, 910, 1924.

nämlich so, daß anodisch Silberperoxyd oder Sauerstoff aufträte. Es geschieht das nicht, vielmehr wird der Farbstoff selber in die anodische Oxydation hineingezogen. Er wirkt also als reiner, sich selbst erhaltender Sensibilator nur dann, wenn er durch Gegenwart eines besser wirkenden anodischen Depolarisators geschützt ist, ein Umstand, der für die Richtigkeit der ganzen Auffassung mitbeweisend ist.

Hier stellte sich die Frage ein, ob die Luft kathodisch depolarisieren kann, d. h. ob bei Gegenwart gelösten Sauerstoffs die Silberausscheidung herabgedrückt wird. Daher wurden die meisten Messungen, sowohl mit lufthaltigen wie mit luftfreien Lösungen durchgeführt. Oft ergab sich, daß Sauerstoffspuren mit dem Silberion deutlich in Wettbewerb treten. Überdies hat Sauerstoff auf eine Nebenwirkung Einfluß.

Wie von K. Gebhard[1]) bemerkt wurde, geben Farbstoffe, wenn sie beim Zutritt von Luft belichtet werden, Reaktionen auf aktiven Sauerstoff. Es ist anzunehmen, daß sich Farbstoffperoxyde bilden.

Vom Standpunkt der hier festgehaltenen Auffassung der Photolyse kann das Peroxyd Anodenprodukt sein (wie Silberperoxyd bei Baur und Perret), dann ist der Sauerstoff kathodischer Depolarisator nach dem Schema

$$E\begin{cases}\oplus + \text{Farbstoff} + H_2O \longrightarrow \text{Farbstoffperoxyd}\\ \ominus + \text{Sauerstoff} + H_2O \longrightarrow OH'\end{cases}$$

oder der Farbstoff wird kathodisch reduziert (verküpt), worauf die Küpe mit Sauerstoff das Peroxyd gibt, ähnlich wie man an einer mit Sauerstoff depolarisierten Kathode Hydroperoxyd erhält.

Im ersten Fall brauchte gar kein Sauerstoff zugegen sein, da der Kathodenprozeß ja auch irgendein anderer sein könnte, während im zweiten Fall, der chemisch weit plausibler ist, Sauerstoff nicht entbehrt werden kann.

Es wurden daher sowohl lufthaltige wie luftfreie Systeme auf Peroxyd untersucht. Nur die lufthaltigen geben positiven Ausfall der Probe. Dies scheint für den zweiten Weg zu sprechen.[2])

---

[1]) Wirkung des Lichtes auf Farbstoffsysteme, Zeitschr. f. angew. Chem. **22**, 1890, 2484, 1909; **23**, 820, 1910. Vgl. auch Diss. Marburg a. L. 1908, „Über die Einwirkung des Lichtes auf Farben".

[2]) M. Traube, Ber. d. d. chem. Ges. **15**, 2434, 1882.

Die Variation der anodischen Depolarisatoren hat sich nicht sehr weit ausdehnen lassen. Rohrzucker erwies sich als vorzugsweise geeignet. Annähernd dasselbe Bild erhält man mit Glyzerin und Glykokoll. Bei anderen in Betracht kommenden Reduktionsmitteln stört entweder Niederschlagsbildung mit Silberion oder Reduktion im Dunkeln oder beides. So bei Oxalsäure oder Natriumsulfit, Hydrochinon und bei Benzidin, dem von K. Noack[1]) für die Untersuchung der durch Farbstoffe sensibilierten Photolysen benutzten, sehr geeigneten Depolarisator. Auch Glukose gibt schon zuviel Dunkelreaktion. Indessen dürfte der Vergleich der Wirkung des Rohrzuckers mit Glyzerin und Glykokoll genügend zeigen, daß bei der sensibilierten Photolyse der Anodenvorgang ganz unabhängig ist vom Kathodenvorgang, in demselben Sinne nämlich, in dem diese Unabhängigkeit für die Elektrolyse besteht.

3. Versuchsanordnung.

Die Lösungen wurden in verschlossenen, flachen Medizinalflaschen von 225 ccm Inhalt dem Lichte einer Glühlampe von 3000 Kerzen im Abstand von etwa $^1/_2$ m ausgesetzt. Die Flaschen waren an einem passenden Gestell (weitmaschiges Drahtnetz) befestigt und in eine große gläserne Wasserwanne (Akkumulatorengefäß) versenkt, die von Leitungswasser durchströmt war, so daß die Temperatur in den Belichtungsgefäßen nur wenige Grade über die Raumtemperatur stieg. Gemessen wird die Silberausscheidung in Abhängigkeit von der Zeit. Es werden, wo immer möglich, soviele Flaschen gleichzeitig exponiert, als zur Aufnahme einer Zeitkurve benötigt werden. Wo erforderlich, wird die Farbstoffabnahme kolorimetrisch bestimmt.

Für die Belichtung entlüfteter Lösungen kamen zylindrische Gefäße (4 cm Durchmesser, 18 cm lang, gefüllt mit 150 ccm Lösung) zur Verwendung, mit eingeschliffenem Glasstopfen und einer Krempe um den Rand des Gefäßes. In der so geschaffenen Höhlung über dem Schliff wird zur Dichtung Paraffin eingegossen. Zur Entlüftung werden die Lösungen, nachdem sie in das Gefäß eingefüllt sind, an der Wasserstrahlpumpe etwa eine Stunde lang ausgepumpt, dann noch etwa 10 Minuten bei 30—40° durch Einstellen in ein Wasserbad. Hierauf wird der Hahn geschlossen und unter Wasser, wie oben, belichtet.

---

[1]) Zeitschr. f. Botanik **10**, 561, 1918.

Zur Bereitung der Lösungen wurde, wo weiter unten nichts anderes bemerkt ist, genommen:

a) für die ternäre Lösung

50 ccm n/10-$AgNO_3$ + 50 ccm m/5-Rohrzucker
+ 2 ccm Farbstofflösung (1 g/Lit),

aufgefüllt mit Wasser zu 225 ccm für die lufthaltigen und

40 ccm n/10-$AgNO_3$ + 40 ccm m/5-Rohrzucker
+ 2 ccm_8 Farbstofflösung (1 g/Lit),

aufgefüllt zu 150 ccm für die luftfreien Versuche;

b) für binäre Lösung: Dasselbe ohne Rohrzucker.

Beschaffenheit und Herkunft der Präparate

a) des Rohrzuckers: chemisch rein, klare Lösung, unfiltriert verwendet;

b) der Farbstoffe.

Es kamen folgende Farbstoffe in Anwendung:

Name	Formel	Farbe	Absorptionsband	Fluoreszenz
Rhodamin B	$C(C_6H_3{-}N(C_2H_5)_2)(>O)(=C_6H_3{=}N(C_2H_5)Cl)(C_6H_4COOH)$	rot	555, 517	gelb
Eosin gelbstichig	$C(C_6HBr_2{-}OK)(>O)(=C_6HBr_2{=}O)(C_6H_4COOK)$	rot	518	grün
Safranin G		rot	528, 500	
Phenosafranin	$NH_2C_6H_3<(N)(N)>C_6H_3NH_2$, Cl, C_6H_5	rot		
Fluorescein	$C(C_6H_3OH)(>O)(C_6H_3{=}O)(C_6H_4COOH)$	gelb	496	grün
Methylviolett		violett	541, 592	
Chromotrop 2 R.	1,8 Dioxynaphthalin 3,6 Disulfosäure und Anilin	rot	504, 542	

Zur Silberbestimmung wird die Lösung durch einen Porzellanfiltertiegel filtriert, das Silber vom Filter mit Salpetersäure abgelöst und mit n/20-Rhodanlösung unter Verwendung einer in $^1/_{1000}$ ccm geteilten Mikrobürette (1 Tropfen = 0,04 ccm = 0,2 mg Ag) mit Ferrisalz als Indikator titriert. Zum Eintritt des Umschlags im Nullversuch war 1 Tropfen nötig. Somit Genauigkeit der Silberbestimmung: 0,2 mg.

Zur Prüfung auf Peroxydsauerstoff wurde folgendermaßen verfahren. Da eine angesäuerte Kaliumjodidstärkelösung sich schon durch den Luftsauerstoff, wenn auch langsam, bläut, so muß, um klare Prüfungen auszuführen, die Luft ausgeschlossen werden. Ich habe daher die zu prüfenden belichteten Lösungen, die sich in Gefäßen mit Schliff und Hahn befanden, nach der Belichtung etwa 2 Stunden an der Wasserstrahlpumpe entlüftet. Dann ließ ich durch den Hahn Kaliumchlorid, zur Ausfällung des Silbernitrats und auch, um genügende Salzkonzentration zu bekommen[1]), einsaugen, hierauf gab ich Kaliumjodid mit gelöster Stärke in schwach salzsaurer Lösung auf gleiche Art zu. Endlich wurde die mit den Reagenzien eingeführte Luft durch erneute Entlüftung an der Pumpe wieder entfernt. Im Leerversuch (nämlich in demselben System, aber unbelichtet) bekommt man bei diesem Vorgehen auch nach einer Stunde keine Bläuung, während die belichteten Lösungen unter Umständen — und zwar gerade immer dann, wenn während der Belichtung Luft zugegen war — alsbald eine deutliche, wenn auch nicht sehr tiefe Bläuung erkennen ließen, die als Anzeige von Peroxyd zu gelten hat.

4. Die Messungen.

Vorangestellt sei der Leerversuch:

50 ccm n/10-Silbernitrat + 50 ccm m/5-Rohrzucker zu 225 ccm aufgefüllt. Es stellte sich bei der Belichtung eine leichte Trübung ein, die aber später nicht zunahm. Der Silberniederschlag betrug in ccm n/20-Rhodanlösung

nach	17	Stunden	0,41 ccm
„	17	„	0,44 „
„	25	„	0,40 „
„	42	„	0,38 „

[1]) Vgl. E. Abel, Kinetik der Wasserstoffsuperoxyd-Jodreaktion, Zeitschr. phys. Chem. 96, 1, 1920.

Im Dunkeln tritt keine meßbare Reduktion ein.

Man könnte diese praktisch konstante Menge irgendeiner Verunreinigung des Rohrzuckers zuschreiben und sagen, nachdem dieselbe photolytisch beseitigt ist, hört jede weitere Einwirkung auf. Wir sind aber geneigt, anzunehmen, daß zuerst, etwa auf dem Umweg über eine Spur von Chlorid etwas Photochlorid oder farbiges kolloides Silber entsteht, das seinerseits als optischer Sensibilator, nämlich wie ein Farbstoff, wirkt und durch den folgenden Reaktionszirkel

$$\text{Photochlorid}\begin{cases}\oplus + Ag = Ag^{\cdot}\\ \ominus + Ag^{\cdot} = Ag\end{cases}$$

zu einem stationären Zustand hinführt.

Wir glauben daher nicht, daß man in den ternären (rohrzuckerhaltigen) Lösungen von den dort zu messenden Effekten, die hier für den Leerversuch (ohne Farbstoff) gefundenen 0,4 ccm abzuziehen hat. Die dort auftretenden stationären Zustände entsprechen einem viel stärkeren Umsatz, sie wurden durch den hier vorhandenen geringen Umsatz wahrscheinlich nicht fühlbar gestört. Deswegen haben wir die Titrationswerte der ternären Lösungen für den Betrag im Leerversuch nicht korrigiert.

Es folgen nun in Gestalt von Tabellen und Kurvenbildern die Messungsergebnisse für die verschiedenen Farbstoffe. Auf jedem Kurvenbild finden sich 4 Kurven, 2 für das binäre System Farbstoff–Silbernitrat (mit B bezeichnet) und 2 für das ternäre System Farbstoff–Silbernitrat–Rohrzucker (mit T bezeichnet). Je eine Kurve bezieht sich auf die luftfreie (mit v bezeichnet) und eine auf die lufthaltige Lösung (mit l bezeichnet). Diese beiden Kurven sind zwar nicht streng vergleichbar, da sowohl Oberfläche wie Volumen der Lösungen nicht gleich sind. Immerhin kann man erkennen, daß größere Abweichungen einen von diesem Unterschiede unabhängigen Grund haben.

Wir nehmen vorweg, daß stets Kontrollen der B- und T-Systeme im Dunkeln vorgenommen wurden. Diese aber ergaben weder Silberausscheidung, noch Veränderung des Farbstoffs. Ebenfalls wurde geprüft, daß die Farbstoffe mit Rohrzucker im Licht für die Versuchszeit vollkommen beständig waren.

Fig. 1.

Rhodamin B.

Fig. 2.

Fluorescein.

Fig. 3.

Safranin G.

Fig. 4.

Phenosafranin.

Fig. 5.

Methylviolett.

Fig. 6.

Chromotrop 2 R.

I. Systeme mit Rohrzucker.

	Zeit in Stdn.	ccm n/20-Rhodanammonium				Ausbleichung des Farbstoffs in %			
		lufthaltig (*l*)		luftfrei (*v*)		*l*		*v*	
		binär (*B*)	ternär (*T*)	binär (*B*)	ternär (*T*)	*B*	*T*	*B*	*T*
Rhodamin B. Fig. 1	6	0,38	—	0,45					
	7	—	0,58	—	0,58				
	13	0,50	—	—	—				
	16	—	1,14	0,60	—				
	18	—	—	—	1,08				
	25	—	1,34	0,60	—				
	30	0,58	—	0,58	1,30				
	40	—	1,40	—	—				
	44	0,60	—	0,60	1,35				
	47	0,58	—	—	—	keine*)	keine	keine*)	keine
Fluorescein Fig. 2	5	—	—	0,18	0,90				
	6	0,50	0,84	—	—				
	12	—	—	0,52	—				
	14	—	1,20	0,44	—				
	15	0,56	—	—	1,47				
	17	—	—	0,40	—				
	18	0,50	1,30	—	—	Farbtonänderung nach gelbbraun		Farbtonänderung nach gelbbraun	
	19	—	—	0,55	—				
	20	—	—	—	1,60				
	24	—	—	—	1,60				
	28	0,56	1,46	—	—				
	40	0,54	—	—	1,62				
	41	0,50	1,47	0,54	—		keine		keine
Safranin G Fig. 3	4	—	—	—	0,82				
	7	—	—	0,70	—	44	26	63	22
	8	—	—	0,75	—				
	9	—	—	—	1,36				
	10	0,62	0,75	—	—		30	67	30
	17	—	1,18	0,84	—				
	20	0,95	—	—	—	68	44	80	46
	23	1,02	—	0,75	2,05				
	25	—	1,52	—	—				
	29	1,05	—	—	—	76	53		
	43	—	—	0,80	2,27				
	45	—	1,62	—	—				
Phenosafranin Fig. 4	6	0,50	1,20	0,50	1,30				
	17	0,65	2,10	0,70	1,85				
	21	—	2,16	—	1,98				
	28	—	—	0,80	—				
	40	0,80	2,40	0,80	1,96	keine*)	keine	keine*)	keine

*) Bemerkung: Die *B*-Versuche hätten eine Aufhellung zeigen sollen. — Man muß annehmen, daß das entstehende Oxydationsprodukt merklich dieselbe Farbe hat, wie der ursprüngliche Farbstoff.

	Zeit in Stdn.	ccm n/20-Rhodanammonium				Ausbleichung des Farbstoffs in %			
		lufthaltig (*l*)		luftfrei (*v*)		*l*		*v*	
		binär (*B*)	ternär (*T*)	binär (*B*)	ternär (*T*)	*B*	*T*	*B*	*T*
Methylviolett Fig. 5	7	—	—	0,40	—	Etwa hälftige Aufhellung mit Farbtonänderung	keine	Etwa hälftige Aufhellung mit Farbtonänderung	keine
	8	0,58	1,05	—	—				
	10	—	—	—	0,80				
	16	0,65	1,20	0,57	—				
	18	0,55	1,20	—	—				
	19	—	—	—	1,05				
	22	—	—	0,60	1,18				
	23	0,70	1,28	—	—				
	32	—	—	—	1,20				
	46	0,64	1,55	0,70	1,18				
Chromotrop 2 R Fig. 6	4	—	—	—	0,96				
	6	—	1,05	0,40	1,10				
	8	0,40	—	0,35	—				
	10	—	1,50	0,43	—	—	—	65	—
	12	—	—	—	1,20				
	17	0,47	1,64	—	1,18	57	22	66	30
	22	0,45	—	0,40	—	59	25	—	—
	26	—	1,66	—	—	—	—	68	30
	43	0,52	1,73	—	—	61	32	—	—

Von einer Anzahl Farbstoffe, die weiterhin geprüft wurden, aber irgendwie nicht geeignet waren, sei das Folgende erwähnt:

Acridinorang $(CH_3)_2NC_6H_3\left\langle\begin{array}{c}N\\ |\\ CH\end{array}\right\rangle C_6H_3N(CH_3)_2\cdot HCl$.

War nicht verwendbar, weil es ein unlösliches Silbersalz bildet.

Ponceau 2 R (*m*-Xylidin-β-naphtoldisulfosäure) hatte zwar starke Wirkung, die Silberausscheidung erfolgte jedoch in kolloider unfiltrierbarer Form. Die starke Dunkelung im Licht schuf unkonstante Verhältnisse.

Nigrosin (Nebenprodukt der Fuchsinschmelze).

Malachitgrün $C\begin{cases}C_6H_5\\ C_6H_4N(CH_3)_2\\ C_6H_4N(CH_3)_2\\ OH\end{cases}$

und

Chininsulfat $(C_{20}H_{24}N_2O_2)_2\cdot H_2SO_4$

hatten nur sehr schwache sensibilierende Wirkung.

Eosin $C\begin{cases}C_6HBr_2—OK\\ \quad\quad\quad >O\\ =C_6HBr_2=O\\ C_6H_4COOK\end{cases}$

gibt ein schwerlösliches Silbersalz. Immerhin konnten Lösungen mit 1 ccm Eosin (1 g/Lit.) auf 225 ccm Lösung (Zusammensetzung

wie oben) ohne Niederschlagsbildung hergestellt werden. Die binäre Lösung bleichte aber in 20 Stunden völlig aus; die ternären in derselben Zeit zwar nicht vollständig, aber doch zum größten Teil. Eine sensibilierende Wirkung, d. h. eine Vermehrung der Silberausscheidung im ternären System, ist wohl zu erkennen, doch für unsere Zwecke, wegen der starken Ausbleichung, nicht voll auswertbar.

Die Titrationen gaben folgendes Bild:

Zeit	*B*	*T*
3 Stunden	0,48 ccm	0,66 ccm
6 „	0,56 „	0,94 „
22 „	0,65 „	1,14 „

Den Niederschlag von Silbereosinat kann man vermeiden, wenn man durch Zusatz von Ammoniumkarbonat für schwach alkalisches Mittel sorgt. Allein im Verlaufe der Belichtung geht dann die Fluoreszenz verloren und, wie es scheint, auch damit die Sensibilierung, d. h. die Silberausscheidung ist im ternären System nicht wesentlich anders als im binären.

II. Systeme mit Glykokoll und Glyzerin.

Die folgende Tabelle gibt für zwei Farbstoffe Messungen an Systemen wieder, wo Glykokoll und Glyzerin die Stelle von Rohrzucker einnehmen. Die Lösungen enthielten auf 150 ccm 40 ccm n/20-Silbernitrat und 30 ccm 1 $^0/_0$ige Lösung von Glykokoll bzw. 10 ccm reines Glyzerin. Farbstoffkonzentration wie unter I. Es wurde nur luftfrei gearbeitet. Bezeichnungen wie unter I.

Zeit in Stunden	Glykokoll								Glyzerin			
	Safranin G				Chromotrop 2 R				Chromotrop 2 R			
	Reduktion		Ausbleichg.		Reduktion		Ausbleichg.		Reduktion		Ausbleichg.	
	B	*T*	*B*	*T*	*B*	*T*	*B*	*T*	*B*	*T*	*B*	*T*
4	—	—	—	—	—	0,65	—	—	—	0,70	—	—
6	0,70	0,70	55	48	0,40	0,70	—	—	0,40	—	—	—
10	—	—	—	—	0,43	0,90	64	39	0,43	—	64	22
15	—	1,37	—	—	—	—	—	—	—	0,73	—	—
18	—	—	79	69	—	0,98	65	52	—	0,70	66	33
23	0,75	1,46	—	—	0,40	—	—	—	0,40	—	—	—
40	—	—	—	—	—	1,00	72	53	—	0,68	72	—

Da die zugehörigen Kurven denen ganz ähnlich sehen, die unter I. gebracht wurden, kann von deren Wiedergabe abgesehen

werden. Beim Glykokoll ist die Schutzwirkung auf das Chromotrop kleiner, beim Glyzerin ist der Zuwachs an Reduktion verhältnismäßig gering. Variation der Glyzerinkonzentration im Verhältnis von 1,5—15 ccm Glyzerin ändert das Reduktionsmaß im stationären Zustand nicht.

Rhodamin und Fluorescein brachten im System Glykokoll–Silbernitrat keinen Reduktionszuwachs hervor.

III. Die Reaktion auf Peroxyd.

Dieselbe wurde ausgeführt

a) mit Lösungen von

Malachitgrün
Safranin G
Fluorescein
Alizarinrot S

in der Konzentration von 1:100000 (1 ccm Farbstofflösung 1 g/Lit. auf 100 ccm Wasser);

b) mit den gleichen Lösungen unter Zusatz von Silbernitrat.

Beiderlei Lösungen wurden sowohl lufthaltig, als auch sorgfältig entlüftet, etwa 20 Stunden belichtet und hierauf, wie weiter oben beschrieben, auf aktiven Sauerstoff untersucht. Mit Malachitgrün fiel die Probe negativ aus, mit den anderen drei Farbstoffen stets positiv in den lufthaltigen Lösungen und stets negativ in den luftfreien. Die Bläuung durch Jodstärke war entschieden vorhanden, aber bei dem Versuch, das Jod mit n/10-Thiosulfat zu titrieren, zeigte sich, daß ein Tropfen zur Entbläuung genügte, so daß genauere quantitative Bestimmungen sich erübrigten. Mit Ausnahme des Malachitgrüns stimmen meine Befunde mit den entsprechenden Angaben von K. Gebhard[1]) überein, auf die schon vorher Bezug genommen wurde.

5. Erörterung der Ergebnisse.

Es ist gezeigt worden, daß in Lösungen aus Silbernitrat und einem Reduktionsmittel, wie Rohrzucker, Glyzerin, Glykokoll durch Farbstoffe eine Photolyse eingeleitet wird, bestehend in Abscheidung von Silber und einer zugehörigen Oxydation. Bei dieser Photolyse

[1]) Diss. Marburg a. L. 1908, Über die Einwirkung des Lichtes auf Farben.

wird der Farbstoff nur wenig angegriffen.[1]) Der Farbstoff wirkt also der Hauptsache nach als optischer Sensibilator, obwohl der Farbstoff mit Silbernitrat allein der Oxydation anheim fällt, unter gleichzeitiger Reduktion des Silberions. Diese Wirkung tritt zurück bei Gegenwart eines leichter oxydablen Depolarisators und wir bemerken, daß nicht nur der Farbstoff geschont, sondern auch der Umsatz vergrößert wird.

Das Bemerkenswerteste ist nun, daß sich sehr bald ein stationärer Zustand einstellt, sowohl im ternären als im binären System. Wir müssen diesen stationären Zustand entweder dahin deuten, daß der Farbstoff selbst als zweiter kathodischer Depolarisator neben dem Silberion in Tätigkeit tritt. Es würde dann aus dem Farbstoff dessen Reduktionsprodukt, die Küpe, entstehen. Oder es wird durch die Photolyse selbst ein neuer anodischer Depolarisator geschaffen, der mit dem von vornherein vorhandenen in Wettbewerb tritt. Dies könnte nur das fein verteilte, aus der Photolyse herrührende Silber sein. Den dritten Fall, daß das Oxydationsprodukt des organischen Depolarisators seinerseits kathodisch depolarisierte, dürfen wir ausschließen. Die nächsten Oxydationsprodukte des Zuckers, Glyzerins oder Glykokolls sind selber wieder Reduktionsmittel und werden einfach weiter oxydiert.

Zwischen dem ersten und zweiten Fall führen wir eine Entscheidung zugunsten des letzteren herbei, indem wir beachten, daß das lufthaltige und das luftfreie System sich wenig verschieden voneinander verhalten. Die Küpe müßte durch Sauerstoff sofort wieder oxydiert werden und es wäre dann in den ersten Stunden der Belichtung eine viel deutlichere Verlangsamung der Silberausscheidung im lufthaltigen Versuch, gegenüber dem luftfreien, zu erwarten, als tatsächlich beobachtet wird. In der Tat bewirkt die Luft, zwar nicht ausnahmslos, aber doch mehrheitlich, eine Verlangsamung der Silberausscheidung, die eben die Sauerstoffzehrung erkennen läßt. Sollte dieselbe aber den Weg über die Küpe einschlagen, so wäre doch wohl eine verstärkte Peroxydreaktion zu erwarten. Da diese nur eben merklich ist, so dürfen wir wohl schließen, daß im stationären Zustand der Reaktionszirkel hauptsächlich durch gegenseitige Depolarisation von Silber und Silberion zustande kommt, wie schon weiter oben behauptet wurde.

---

[1]) Größenordnung 10 % von der Silberausscheidung, wenn das Molekulargewicht des Farbstoffs zu rund 400 angenommen und dem Atom Silber äquivalent gerechnet wird.

Was die Peroxydbildung anbelangt, so hat sich gezeigt, daß sie sowohl in der reinen Farbstofflösung, wie in den zusammengesetzten Systemen nur bei Gegenwart von Sauerstoff beobachtet werden kann. Es sei hier wiederholt, was schon weiter oben berührt wurde, daß wir aus diesem Umstande schließen müssen, daß das Peroxyd nicht aus der anodischen Oxydation des Farbstoffs hervorgeht, sondern eben auf dem Umweg über die Küpe entsteht.

6. Zusammenfassung.

Es wird die Sensibilierung der Photolyse von Silbernitrat und organischen Reduktionsmitteln durch Farbstoffe untersucht und festgestellt, daß durch das Ineinandergreifen von anodischen und kathodischen Prozessen, welche das Wesen der Photolyse ausmachen, ein stationärer Zustand entsteht.

Diese Arbeit wurde im physikalisch-chemischen Institut der Eidgen. Techn. Hochschule in Zürich ausgeführt. Es ist mir eine angenehme Pflicht, Herrn Prof. E. Baur für seine Förderung meinen besten Dank auszusprechen.

Zürich, Juni 1927.

Eingegangen am 7. Juli 1927.

Zur Schleierbildung durch Farbstoffe

Von

Lüppo-Cramer

Mit 2 Figuren im Text

Zu den zahlreichen noch ganz ungenügend geklärten Reaktionen der photographischen Platte gehört auch die Schleierbildung durch Farbstoffe, die auch praktisch wichtig ist, da sie sowohl bei der Sensibilisierung wie bei der Desensibilisierung auftreten kann. Sie zeigt sich bei den früher so gut wie ausschließlich zur Sensibilisierung benutzten sauren Eosinfarbstoffen nicht und wurde erst beobachtet, als die (basischen) Isozyanine in die Praxis eingeführt wurden.

Da diese Farbstoffe auch für rot sensibilisierten, so mag man Mißerfolge durch Schleierbildung oft für eine Folge von unachtsamem Operieren mit rotem Lichte, gelegentlich wohl auch von „Verunreinigungen" gehalten haben. Mehrfach machte man auch das bisweilen bei der Sensibilisierung gleichzeitig verwendete Ammoniak für die Schleierbildung verantwortlich.

Die theoretisch interessante Frage, auf welchen physikalisch-chemischen Vorgängen die merkwürdige Wirkung der Farbstoffe, das unbelichtete Bromsilber der Trockenplatte entwickelbar zu machen, beruhe, wurde erst vom Verfasser in zahlreichen Arbeiten untersucht (1). Als Vorbedingung der Schleierbildung wurde gefunden, daß nur bestimmte basische Farbstoffe in Frage kommen, daß die Platten im allgemeinen schon von Haus aus eine geringe Neigung zur Schleierbildung haben müssen, die Konzentration der Sensibilisierungslösung nicht allzu gering sein darf und in der Emulsion gefärbte Schichten stärker zur Schleierbildung neigen als durch Baden nachträglich gefärbte. Auch die Verhältnisse beim Trocknen, der Alkoholgehalt der Lösungen usw. spielen eine große Rolle. Angaben über Einzelheiten, Dosierung usw. findet man in einer Arbeit des Verfassers: „Über Schleierbildung durch Farbstoffe" (2). In dieser Untersuchung wurde nun auch schon festgestellt, daß die Schleierbildung auch in hohem Grade von der Art des verwendeten Entwicklers abhängt und daß im allgemeinen das Hydrochinon und auch seine beliebten Kombinationen mit Metol diese gefürchtete Erscheinung am meisten begünstigen. Während das Entwicklungsvermögen für das latente Lichtbild beim Hydrochinon in der üblichen karbonatalkalischen Lösung zumal in Gegenwart von Bromionen geringer ist als das des Metols, ist die Schleierbildung durch sensibilisierende Farbstoffe bei Anwendung jenes langsamer arbeitenden Entwicklers ganz beträchtlich stärker. Ein Parallelismus zwischen dem Entwicklungsvermögen und der Hervorrufung des durch Farbstoffe veranlaßten sekundären latenten Schleiers besteht also nicht (3).

Die Verschleierung durch optisch sensibilisierende basische Farbstoffe war also schon hinreichend bekannt, ziemlich eingehend studiert und auch Erklärungsversuchen unterzogen worden, als der Verfasser im Verfolge seiner Entdeckung der Plattennarkose auch bei den desensibilisierenden Farbstoffen auf deren Schleierbildung stieß (4). Sie erwies sich als ganz besonders ausgeprägt bei Methylenblau, Janusgrün, Capriblau, Binschedlersgrün, Nilblau und vielen andern basischen Desensibilisatoren, während bis heute weder bei sen-

sibilisierenden noch bei desensibilisierenden sauren Farbstoffen eine derartige Reaktion bekannt geworden ist. Gerade die Tatsache, daß ceteris paribus nur basische Farbstoffe die Entwicklung zu beschleunigen und Schleierbildung zu veranlassen schienen, gab mir den Anlaß, die Hypothese aufzustellen, daß die Koagulation von Silberteilchen durch basische Farbstoffe hier mitspiele (5), zumal ich später fand, daß auch die Solgemische von Bromsilber und Silber durch basische Farbstoffe aller Art unter Bildung eines regelrechten Photobromids koaguliert werden (6). Diese Hypothese ließ sich allerdings nicht halten, da später zahlreiche Ausnahmen gefunden wurden (7).

Beim Methylenblau studierte ich (1920) die Schleierbildung genauer. Ich fand, daß Bäder noch in der Verdünnung 1 : 1 Million hochempfindliche Trockenplatten weitgehend verschleiern können. Die gerade beim Methylenblau naheliegende Vermutung, daß es sich hier um eine Wirkung des Schwefels im Molekül des Farbstoffes selbst oder eine Verunreinigung mit schwefelhaltigen Substanzen von seiner Fabrikation her handeln könne, wurde bereits damals von mir entkräftet, der Verdacht wurde auch schon dadurch gegenstandslos, daß zahlreiche andere schwefelfreie Farbstoffe sich ganz wie das Methylenblau verhalten.

Wie bei der schleierbildenden Wirkung der Isozyanine, so spielt nun auch bei der analogen Reaktion des Methylenblaus die Art des Entwicklers eine entscheidende Rolle. Bei physikalischer Entwicklung tritt der Schleier nicht auf, und auch wenn man chemisch in alkalifreiem Metol-Sulfit-Entwickler hervorruft (8), bleibt diese Nebenerscheinung aus, während aber die stark desensibilisierende Wirkung erhalten bleibt. Dies wurde auch neuerdings von J. Eggert und J. Reitstötter (9) bestätigt. Aber selbst bei Anwendung der üblichen alkalischen Entwickler hatte ich schon 1921 gefunden (10), daß auch hier offenbar die Entwicklersubstanz von entscheidender Bedeutung ist. Ich schrieb a. a. O.:

„Die überaus große Bedeutung der Entwicklerart für die Sichtbarmachung des durch Methylenblau erzeugten latenten Schleiers zeigte sich in geradezu glänzender Weise bei folgenden Versuchen. Es wurden Platten in Metylenblau 1 : 1 Million eine Minute lang gebadet und getrocknet. Im reinen Hydrochinonentwickler der üblichen Zusammensetzung trat eine tiefe Verschleierung ein, während im reinen Metolentwickler (d. h. ohne Zusatz von Hydrochinon), aber auch in sulfitfreiem Hydrochinonentwickler bei sonst gleicher

Zusammensetzung keine Spur von Schleier auftrat. In bezug auf das Lichtbild war aber der (sulfithaltige) Hydrochinonentwickler weniger leistungsfähig als die andern beiden Hervorrufer. Bezüglich der Eigenart des Hydrochinonentwicklers und der hier so besonders sinnfälligen Wirkung des Sulfits sei auf meine ausführliche Untersuchung hierüber (11) verwiesen."

Fig. 1.

Fig. 2.

In den beiden Abbildungen 1 und 2 sind die Schwärzungskurven densographisch wiedergegeben, die durch die Behandlung einer Kranz-Diapositivplatte mit einem 2 Minuten lang währenden Bade von Methylenblau 1 : 100000 (dann abspülen und trocknen) und bei verschiedener Entwicklung erhalten wurden. Es ist in Abb. 1:

Kurve 1 ohne Methylenblau, 2 mit Farbstoff, beide in reinem Metolentwickler 3 Min. hervorgerufen: keine erhebliche Schleier-

bildung. Kurve 3 ohne, 4 mit Farbstoff, in Hydrochinon 3 Min. entwickelt: sehr starke Schleierbildung.

In Abb. 2 ist:

Kurve 5 ohne, 6 mit Farbstoff, beide in Metolhydrochinon 3 Min. entwickelt: ebenso starke Schleierbildung wie in reinem Hydrochinon. Kurve 7 ohne, 8 mit Farbstoff, beide in sulfitfreiem Hydrochinon 3 Min. entwickelt: keine Schleierbildung.

Im Gegensatz zu der Schleierbildung wird die Desensibilisierung in keinem Falle entscheidend von dem Entwickler beeinflußt, Schleierbildung und Desensibilisierung haben also nichts miteinander zu tun (12).

Auch Glyzin erzeugt unter gleichen Umständen auf Methylenblauplatten nur geringen Schleier (0,2), Amidol (neutral) 0,25, Neol und Brenzkatechin 0,35. Dagegen übertrifft der alte Eisenoxalatentwickler alle andern in bezug auf die Schleierbildung, die bis 1,5 reichte.

Einen auch praktisch wichtigen Fall von Farbstoffschleierbildung in Abhängigkeit von der Entwicklerart bildet auch die Tatsache, daß die sehr prägnante Verschleierung durch Isozyaninfarbstoffe in Gegenwart von Bisulfit (13) ausbleibt, wenn man sie im sauren Amidolentwickler hervorruft. Auch wenn man ungefärbte Platten vorher in Amidollösung badet und wieder wäscht, wird jene Verschleierung durch Farbstoff + Bisulfit verhindert (14).

Auch der Luftschleier, dessen Studium wir in erster Linie E. Fuchs (15) verdanken und der ebenfalls in der Praxis, besonders in der Kinematographie eine große Rolle spielt, in seiner Entstehung aber besonders durch Cu-Ionen enorm beschleunigt wird (16), tritt ausgesprochen nur in hydrochinonhaltigen Entwicklern auf. Das steht wohl damit im Zusammenhang, das ganz bestimmte, bei starkem Luftzutritt sich bildende Oxydationsprodukte des Hydrochinons in einer allerdings noch ganz unbekannten Weise in den Entwicklungsprozess mit eingreifen.

Besonders interessant ist auch die schleierbildende Wirkung des Neols (p-Amidosalizylsäure), die vor allem nur in Gegenwart bestimmter Katalysatoren (Mn, Fe, Cu) (17) und paradoxerweise gerade bei gleichzeitiger Anwesenheit von desensibilisierenden Farbstoffen auftritt. Andererseits verhindern aber Spuren von Desensibilisatoren (Phenosafranin und Pinakryptolgrün in der Verdünnung 1 : 1 Million!) die Luftschleierbildung in praktisch sehr bedeutungsvoller Weise.

Sie wirken auch gegen eine infolge Alterns bereits eingetretene Verschleierung panchromatischer Platten noch im Entwickler (18).

Die Substanz des angewendeten Entwicklers spielt nach dem vorstehenden also eine große Rolle bei der Verschleierung durch Farbstoffe. Es ist wohl anzunehmen, daß die Adsorption der Entwicklersubstanz bzw. die ihrer kolloiden Oxydationsprodukte durch das Bromsilber, die ihrerseits wieder von den benutzten ebenfalls adsorbierbaren Farbstoffen beeinflußt wird, für die Reaktionen ausschlaggebend ist. Zu beachten ist in diesem Zusammenhange vielleicht auch die vom Verfasser beobachtete Tatsache, daß die Desensibilisatoren Phenosafranin und Pinakryptolgrün insbesondere auch wieder nur mit dem Hydrochinon schwerlösliche Verbindungen bilden (19). Aus der Existenz derartiger Verbindungen kann man jedenfalls schließen, daß möglicherweise auch Reaktionen oder wenigstens lockere Additionsprodukte zwischen Entwicklersubstanz und den Farbstoffen entstehen können, die neben Austauschadsorptionen vielleicht zur Erklärung der geschilderten Wechselwirkungen mit heranzuziehen wären. Auch das Neol scheint unter Umständen mit Farbstoffen wie dem Pinachrom in eine Art Reaktion einzutreten (20).

Sieht man einmal von den angedeuteten zahlreichen Unklarheiten ab, so darf doch wohl erneut auf den Versuch zur Erklärung der verschleiernden Wirkung der Farbstoffe hingewiesen werden, die ich bei meinen ersten Arbeiten über die verschleiernde Wirkung der Isozyanine bereits 1916 aussprach (21), aber zurückstellte, da weitere Ergebnisse über die Entwicklungsbeschleunigung durch Neutralsalze und Farbstoffe damals darauf hinzudeuten schienen, daß die notorische Koagulierung der Silberultramikronen durch diese Agenzien die Ursache der Reduktionsbeschleunigungen sein könnte. Ich schrieb damals l. c.:

„Es ist bekannt, daß das bindemittelfreie, aus wäßrigen Lösungen ausgefällte Bromsilber durch die üblichen Entwickler auch im unbelichteten Zustande rasch reduziert wird und daß die Differenz zwischen belichtetem und unbelichtetem Bromsilber, die die praktische Photographie erst möglich macht, hauptsächlich erst dadurch zustande kommt, daß das Schutzkolloid Gelatine die Auskristallisation des Silbers aus der übersättigten Lösung im Entwickler beträchtlich ververlangsamt. Erst unter diesen veränderten Umständen erlangen die durch die Belichtung entstandenen Keime ihre Auslösungsfähigkeit: die Reduktion wird an diesen Stellen beschleunigt, ehe sie an den

unbelichteten Teilen der Schicht einsetzen kann. Ganz ähnlich, wenn auch viel schwächer als die Belichtungskeime wirken auch die Reduktionskeime, die schon bei der Reifung entstanden sind und auf deren Gegenwart ein erheblicher Teil der Empfindlichkeitssteigerung der Emulsion bei der Reifung zurückgeführt werden muß (22). Auf stark gereiften Schichten ist also auch ohne vorherige Belichtung für die Auslösung einer Silberreduktion Gelegenheit geboten, während auf wenig gereiften Schichten derartige Keime praktisch fehlen. Für die optische Sensibilisierung ist nun die erste Voraussetzung, daß der Farbstoff das Bromsilberkorn anfärbt. Es könnten daher auch an der Grenzfläche zwischen Bromsilber und Gelatine andere Verhältnisse eintreten, wenn das Bromsilberkorn angefärbt wird und man könnte sich vielleicht vorstellen, daß dadurch die Schutzkolloidwirkung der Gelatine zurückgedrängt und die Auskristallisation des Silbers wieder mehr oder weniger beschleunigt würde."

Wie die Farbstoffe werden nun aber auch die Entwicklersubstanzen bzw. deren kolloide Oxydationsprodukte vom Bromsilber adsorbiert. S. E. Sheppard (23) ist der Ansicht, daß eine sehr wichtige Phase der Entwicklung in der Bildung eines Adsorptionskomplexes zwischen Bomsilber und dem Reduktionsmittel besteht, wobei dieser unbeständige Zwischenkomplex eine innere Umlagerung und Zersetzung zu metallischem Silber (das vom unzersetzten Bromsilber adsorbiert wird), oxydiertem Reduktionsmittel und Bromionen erfährt.

Es ist denkbar, daß bei gleichzeitiger Gegenwart von Farbstoffen und Entwicklersubstanzen an der Grenzfläche des Bromsilbers verschieden leichte Umlagerungen derartiger Adsorptionskomplexe im Sinne Sheppards möglich sind und dabei auch sowohl Austauschadsorptionen zwischen Farbstoff und Entwicklersubstanz als auch eine mehr oder weniger weitgehende Adsorptionsverdrängung der normalerweise schützenden Gelatine eintreten können. So würde man sich von den oben geschilderten, höchst verwickelten Vorgängen wenigstens insoweit eine einigermaßen beruhigende Vorstellung machen können, als man auch die Individualität der einzelnen Fälle begreift. Zum Schematisieren ist aber das Material antürlich noch in keiner Weise ausreichend.

Literatur.

1) Literatur in: Lüppo-Cramer, Grundlagen der photogr. Negativverf. (Eders Handb. II, 1) Halle 1927. S. 344, Fußnote 2.

2) Lüppo-Cramer, Photogr. Rundschau 1916. S. 221.

3) Lüppo-Cramer, Kolloid-Zeitschr. **19.** 17. 1916.

4) Lüppo-Cramer, Negativentwicklg. bei hellem Lichte, 2. Aufl. (Leipzig 1922), S. 161. Grundlagen S. 687.

5) Lüppo-Cramer, Kolloidchemie u. Photogr., 2. Aufl. (Dresden 1921), S. 59.

6) Lüppo-Cramer, Photogr. Industrie. 1922. Nr. 1. Grundlagen S. 180.

7) Lüppo-Cramer, Grundlagen S. 377.

8) Die Photographie, Stäfa-Zürich 1922. Nr. 4.

9) J. Eggert und J. Reitstötter, Zeitschr. wiss. Photogr. **24.** 354. 1927.

10) Die Photographie. 1921. Nr. 3.

11) Lüppo-Cramer, Negativentwicklg. usw. S. 91.

12) Siehe auch Grundlagen S. 688.

13) Lüppo-Cramer, Photogr. Industrie 1916. Nr. 20 u. 27.

14) Lüppo-Cramer, Kolloid-Zeitschrift **19.** 18. 1916.

15) E. Fuchs, Photogr. Industrie 1924. Nr. 3/4 u. 5/6. Lüppo-Cramer, Die Photographie (Stäfa-Zürich 1924. Nr. 10. Dundon und Crabtree, Literatur in Grundlagen S. 338 u. f.

16) Neuerdings hat S. F. Cook (Referat in Kolloid-Zeitschrift **42.** 188. 1927) die Bedeutung bestimmter Metallionen als Oxydationskatalysatoren bei Pyrogallol bestimmt, wobei er Cu etwa 1000 mal wirksamer fand als Co und Mn.

17) Lüppo-Cramer, Negativentwicklg. usw. S. 165 u. f.

18) Lüppo-Cramer, Negativentwicklg. usw. S. 79.

19) Lüppo-Cramer, Die Photographie 1921. Nr. 6. Photogr. Rundschau S. 275. 1926.

20) Lüppo-Cramer, Die Photographie. 1922. Nr. 2.

21) Lüppo-Cramer, Kolloid-Zeitschrift **18.** 164. 1916.

22) Lüppo-Cramer, Photogr. Mitteilungen. S. 328. 1909.

23) S. E. Sheppard, Phot. Korresp. S. 76. 1922.

(Eingegangen am 20. Juli 1926.)

Photometrische und spektralphotometrische Studien VI. Lichtstärkemessungen bei der stillen elektrischen Entladung.

Von

Karl Schaum und Rudolf Trautluft.[1]

Mit 2 Figuren im Text.

Bei seinen grundlegenden Untersuchungen über die durch stille elektrische Entladungen bewirkten chemischen Vorgänge hat Emil Warburg[2]) gezeigt, daß der Herd der eigentlichen Reaktion die bei der Entladung auftretende Leuchtbahn ist, und zwar je nach den Versuchsbedingungen vorzugsweise das negative oder das positive Lichtbüschel. Es erschien wünschenswert, den Zusammenhang zwischen der Lichtstärke der Elektrolumineszenz, den elektrischen Größen und den chemischen Vorgängen zu ermitteln. Im folgenden soll zunächst über unsere Versuche, mit einfachen Hilfsmitteln die Lichtstärke bei Entladungen im Siemens-Rohr festzustellen, berichtet werden.

Das Siemens-Rohr.

Durch Ineinanderstellen zweier zylindrischer Glasgefäße, deren äußeres in bekannter Weise mit einem Zu- und einem Ableitungsrohr verbunden, und deren inneres unten zugeschmolzen war, wurde ein Siemens-Rohr gebildet; die Abdichtung erfolgte unter möglichst genauer Zentrierung mittels Glaskittes oder Pizeins. Die inneren Oberflächen der Glasgefäße, deren zweckmäßigster Abstand auf 2,8 mm bestimmt wurde, müssen möglichst glatt sein und durch zweistündige Trocknung bei etwa 120° C unter Evakuierung von Feuchtigkeit befreit werden. Bei derartiger Anordnung und Vorbehandlung tritt die ungünstig wirkende Büschellichtbildung nicht ein.[3])

Das innere Gefäß wurde mit Wasser + wenig H_2SO_4 beschickt, das äußere trug einen Belag von Al-Folie, aus welchem für die Photometrierung des Lumineszenzlichtes ein Fenster herausgeschnitten war.

[1]) Auszug aus der Dissertation von R. Trautluft, Gießen 1923.

[2]) Zusammenstellung s. Handbuch d. Physik XIV, Kap. 4.

[3]) Über die Theorie des Siemens-Rohres vgl. E. Warburg, Anm. 2; M. Möller, Das Ozon (Sammlung Vieweg, Heft 52. 1921). — Ich möchte erwähnen, daß man mit Hilfe kleiner Siemens-Röhren recht gut Dielektrizitätskonstanten, auch an Stoffen mit elektrischem Leitvermögen, ermitteln kann, z. B. nach dem Glimmbrücken-Verfahren (s. die demnächst erscheinende Dissertation von E. Wagner). K. S.

Die elektrische Erregung.

Die in das angesäuerte Wasser eintauchende Elektrode sowie die Al-Folie wurden mit der Sekundärspule eines Induktoriums verbunden, dessen Primärspule (0,3 Ω) durch eine Akkumulatorenbatterie von 18 Volt unter Einschaltung eines Voltmeters, eines Hitzdrahtamperemeters und eines Regulierwiderstandes gespeist wurde. Die Unterbrechung geschah mittels eines Rotaxunterbrechers, der mit einer Spannung von 70 Volt betrieben wurde; die Unterbrechungszahl ließ sich ziemlich konstant halten. Das Übersetzungsverhältnis ermittelten wir zu etwa 5000.

Die verwendeten Gase.

Sauerstoff. — Der etwa 99,5%ige Bombensauerstoff wurde unter Durchleiten durch zwei Waschflaschen mit konz. H_2SO_4 und durch Überleiten über P_2O_5 getrocknet.

Kohlenoxyd. — Die Darstellung geschah durch Eintropfenlassen von Ameisensäure in heiße konz. H_2SO_4; nach mit KOH-Lösung durchgeführtem Waschprozeß wurde das Gas unter Verwendung von sorgfältig ausgekochtem Wasser als Sperrflüssigkeit aufbewahrt. Das Gas enthielt etwa 99% CO, etwas N_2, Spuren von O_2.

Kohlendioxyd. — Das aus Bicarbonat entwickelte Gas wurde in bekannter Weise gereinigt.

Ammoniak. — Das einer Bombe entnommene Ammoniak enthielt etwa 1,5 Vol.-Proz. $O_2 + N_2$. Die Trocknung geschah durch Überleiten über KOH und Natronkalk, sowie durch Abkühlen des Gases mittels einer Kältemischung bei Anwesenheit von CaO.

Die Minimum- und die Kontinuitätsspannungen.

Bekanntlich[1]) erfolgt der Elektrizitätsdurchgang durch ein Gas, genauer gesagt, die Ausbildung eines meßbaren Stromes erst bei einer von der Natur des Gases und der Apparatur abhängigen, bestimmten Minimumspannung (M.S.). Beim Siemens-Rohr ist zur Erzielung gleicher Stromdichte im ganzen Entladungsraum, die sich durch ruhiges, gleichmäßiges Leuchten zu erkennen gibt, eine erheblich oberhalb der M.S. liegende Kontinuitätsspannung (K.S.) er-

[1]) S. bes. E. H. Riesenfeld, Sitzungsber. Heidelb. Akad. 1911, 19. Abh.; Ber. Naturf.-Ges. Freiburg **20**, 13, 1913; Nernst-Festschrift 1912, 374.

forderlich. Folgende Tabelle gibt eine Übersicht über die im Primärkreis gemessene M.S. sowie K.S. für verschiedene Gase.

Siemens-Rohr	O_3 M.S.	O_3 K.S.	Luft M.S.	Luft K.S.	CO M.S.	CO K.S.	CO_2 M.S.	CO_2 K.S.	NH_3 M.S.	NH_3 K.S.
I. Wandabstand 2,8 mm Wirksame Länge 200 mm	2,0	4,0	2,5	5,0	4,0	8,0	3,0	6,0	1,8	3,0
II. Wandabstand 14,1 mm Wirksame Länge 200 mm	4,0	7,0	6,0	8,0	7,0	10,0	6,5	10,0	2,8	4,5
Lumineszenzfarbe	weißlich-blau		rotviolett		blaßblau		blaßblau		fahlgelb	

Aus dem Übersetzungsverhältnis etwa 5000 erhalten wir für den Sekundärkreis mit dem Siemens-Rohr von 2,8 mm Wandabstand etwa folgende Werte:

	M.S.	K.S.	I.S.
O_3	10000	20000	9,5
CO	20000	40000	14,5
CO_3	15000	30000	12,5

wobei zum Vergleich die Ionisationsspannungen (I.S.) beigefügt sind. Daß die nur angenähert ermittelten Spannungswerte erheblich größer sind als die von Riesenfeld beim Arbeiten mit Wechselstrom-Dynamomaschine und Transformator gefundenen, beruht vor allem auf der Verschiedenheit der Wechselzahlen.

Fig. 1.

Die zur Erreichung einer gleichmäßigen Lumineszenz im ganzen Entladungsraum erforderliche K.S. stellt noch keineswegs die zweckmäßigste Spannung, die Optimalspannung (O.S.), dar. Die Fig. 1 zeigt die Abhängigkeit der Ozonausbeute von der Betriebsspannung bzw. von der im Primärkreis herrschenden (besser zu messenden) Stromstärke bei konstant gehaltener Strömungsgeschwindigkeit des Sauerstoffs. Über die Durchführung der in Fig. 1 dargestellten Versuche sei folgendes bemerkt: Da im abgeschlossenen Raum sich

sehr schnell ein stationärer Zustand herstellt, wurden die Versuche an strömendem Sauerstoff durchgeführt; bei geeigneter Strömungsgeschwindigkeit kann man einen gewissen Abstand von dem stationären Zustand einhalten. Die Strömungsgeschwindigkeit wurde durch Messen und Zählen der in der Zeiteinheit durch eine Waschflasche durchtretenden Gasblasen ermittelt, es wurde eine Geschwindigkeit von 3 L/St eingehalten. Zwischen die Entwicklungs- und Reinigungsapparatur und das Siemens-Rohr wurde ein an letzteres angeschmolzenes U-Rohr gelegt, das mit Natronkalk beschickt war, um zurückdiffundierendes Ozon unschädlich zu machen, welches die Schlauchverbindungen schnell zerstören würde. Das ozonisierte Gas wurde in KJ-Lösung geleitet, das durch ein bestimmtes Gasvolumen ausgeschiedene Jod maßanalytisch bestimmt und daraus der Gehalt des Gases an Ozon in Volumprozenten berechnet. Für Überführung des nach Abstellen des Stromes im Entladungsraum enthaltenen Ozons und für geeignete Auffangung und Berücksichtigung der bekannten Nebel wurde Sorge getragen.

Wie aus Fig. 1 hervorgeht, kommt also unter den sonstigen gegebenen Bedingungen oberhalb 3 Amp. die Gegenreaktion immer mehr zur Geltung.

Die Helligkeitsmessung.

Da ein Schwachlichtphotometer nicht zur Verfügung stand, wurde die Ermittelung der Lumineszenzstärke auf folgendem Wege vorgenommen. Der Photometerkopf eines Martensschen Schwärzungsmessers nahm durch die eine Öffnung das aus dem Fenster in der Al-Folie tretende Licht auf; die andere, mit einem Reflexionsprisma bedeckte Öffnung wurde durch eine 4 Volt-Glühlampe unter Zwischenschaltung einer Mattscheibe und eines geeigneten Lichtfilters beleuchtet; diese Vergleichslampe wurde mittels einer Akkumulatorenbatterie unter genauer Konstanthaltung der Belastung gespeist. Photometer, Siemens-Rohr und Vergleichslampe waren fest montiert. Die Meßgenauigkeit war bei mittlerer und starker Belastung des Siemens-Rohres befriedigend (m. F. einige Prozent); wegen der zu geringen Helligkeit bei schwacher Belastung war es jedoch erforderlich, als innere Elektrodenflüssigkeit eine Uraninlösung zu verwenden, deren durch die Elektrolumineszenz im Gasraum erregte Fluoreszenz besser photometriert werden konnte. Es ließ sich die Helligkeitsbestimmung auf diesem Wege abwärts bis zu einer Spannung durchführen, welche wenig oberhalb der K.S. lag.

Da die Unterbrechungszahl nach G. Lechner[1]) von Einfluß auf die Ozonausbeute ist, haben wir festgestellt, daß die durch die geringen Spannungsschwankungen an der Batterie bewirkten Störungen bei unseren Versuchen ohne Einfluß blieben.

Wie zu erwarten war (s. u.), erwies sich die Helligkeit der Lumineszenz in strömendem Gas größer als in ruhendem. Die Messungen wurden demnach in strömenden Gasen unter möglichster Einhaltung vergleichbarer Bedingungen durchgeführt.

Reaktionsmechanismus und Lumineszenz.

Die Ozonbildung beruht, wie allgemein angenommen wird[2]), auf einer primären Anregung von O_2-Molekeln durch Elektronenstoß

$$O_2 + h\nu \rightarrow \overset{*}{O}_2 \qquad (1)$$

und auf sekundärer Reaktion der angeregten Molekel nach einem der folgenden Schemata:

$$\left.\begin{array}{l} \overset{*}{O}_2 \rightarrow 2O;\ O_2 + O \rightarrow O_3 \text{ (Warburg)} \\ \overset{*}{O}_2 + 2O_2 \rightarrow O_6 \rightarrow 2O_3 \text{ (Eucken)} \\ \overset{*}{O}_2 + O_2 \rightarrow O_3 + O;\ 2(O_2 + O) \rightarrow 2O_3 \text{ (Stern und Volmer)} \end{array}\right\} \qquad (2)$$

Findet während der Anregungsdauer der $\overset{*}{O}_2$-Molekel (etwa 10^{-8} sec) kein Zerfall bzw. kein wirksamer Zusammenstoß mit einer anderen Molekel statt, so wird die gespeicherte Energie als Lumineszenzstrahlung wieder abgegeben.

Der Ozonzerfall erfolgt durch Anregung von O_3-Molekeln nach einer der nachstehenden Gleichungen:

$$\left.\begin{array}{l} \overset{*}{O}_3 \rightarrow O_2 + O \text{ usf. (Warburg, Brewer)} \\ \overset{*}{O}_3 + O_3 \rightarrow 3O_2 \text{ (Stern und Volmer)} \end{array}\right\} \qquad (3)$$

Man würde für die Bildungsgeschwindigkeit des Ozons in ruhendem O_2 folgende Gleichung aufstellen können:

$$\frac{d\,C_{O_3}}{dt} = k_1\, C_{\overset{*}{O}_2}\, C_{O_2} - k_2\, C_{\overset{*}{O}_3}\, C_{O_3}\,, \qquad (4)$$

die mit der von Warburg bestätigten Formel

$$\frac{d\,C_{O_3}}{dt} = k_1'\, i\, C_{O_2} - k_2'\, i\, C_{O_3} = i\,(k_1'\, C_{O_2} - k_2'\, C_{O_3}) \qquad (4a)$$

---

[1]) Z. Echem. 17. 414. 1911.

[2]) S. bes. E. Warburg, a. a. O., S. 416.

übereinstimmt, wenn man die Konzentration der angeregten Molekeln $\overset{*}{O}_2$ bzw. $\overset{*}{O}_3$ der Stromstärke i proportional annimmt. In ruhendem O_2 ist also die Reaktionsgeschwindigkeit der Stromstärke proportional; ferner ergibt sich aus der für den stationär gewordenen Zustand (Wert des Klammerausdruckes = 0) geltenden Beziehung

$$c_{O_3} = \frac{k_1'}{k_2'} c_{O_2}$$

die Unabhängigkeit dieses stationären Zustandes von der Stromstärke. In strömendem O_2 liegen verwickelte Verhältnisse vor, wie Warburg zeigte; doch können die oben angeführten Formeln zur ersten Orientierung dienen. Es ist ersichtlich, daß auch hier die Reaktionsgeschwindigkeit, somit die Ausbeute an O_3 in der Zeiteinheit mit der Stromstärke steigen muß. Da bei ruhendem O_2 die Stromstärke ohne Einfluß auf den stationären Zustand ist, in äußerst schnell strömendem Gas die O_3-Ausbeute offenbar mit der Stromstärke wachsen wird, darf man schließen, daß bei mittlerer Geschwindigkeit eine „Grenzkonzentration“ an O_3 bei bestimmter optimaler Stromstärke erreicht werden wird, was auch tatsächlich zu beobachten ist (s. Fig. 1).

Man kann fragen, ob nicht auch Vorgänge wie

$$\overset{*}{O}_2 + 2\overset{*}{O}_2 \rightarrow 2O_3, \quad \overset{*}{O}_3 + \overset{*}{O}_3 \rightarrow 3O_2$$

in Betracht zu ziehen sind. Dies dürfte tatsächlich der Fall sein, doch können derartige Zusammenstöße im allgemeinen angesichts der verhältnismäßig geringen Konzentration der angeregten Molekeln bei einer vorläufigen Überlegung außer Betracht bleiben. Ebenso soll auf die Vorgänge, welche sich an das Auftreten von O, $\overset{*}{O}$, O_2^+ und O^+ anschließen, nicht eingegangen werden. Die Lichtintensität nimmt nun bei Steigerung der Stromstärke über den optimalen Wert hinaus noch weiter zu, d. h. die Zahl der lumineszenten Einzelprozesse wächst. Als emittierende Vorgänge für sichtbare Strahlung kommen natürlich Änderungen der Rotations- und der Schwingungsenergie allein nicht in Frage; vielmehr müssen Elektronensprünge von höherem zu niederem Niveau mitwirken. In diesem Sinne wären die Übergänge angeregter Molekeln in unangeregte unter Energieabgabe entsprechend den Schemata

$$\left.\begin{array}{l} \overset{*}{O}_2 \rightarrow O_2 + h\nu_1 \\ \overset{*}{O}_3 \rightarrow O_3 + h\nu_2 \end{array}\right\} \quad (5)$$

zu deuten.

Emittierend würde auch die Wiederanlagerung abgetrennter Elektronen, z. B. die Vorgänge

$$O_2^+ + \ominus \rightarrow O_2$$

$$O^+ + \ominus \rightarrow O$$

wirken; doch dürfte es sich hierbei um die Emission eines kontinuierlichen Spektralstreifens im kurzwelligen Gebiet handeln.

Fig. 2.

Die Lumineszenz dürfte nach dem Gesagten um so stärker ausfallen, je häufiger in der Volum- und Zeiteinheit der Vorgang $\overset{*}{O}_2 \rightarrow O_2 + h\nu_1$ erfolgt; die Bedeutung des Prozesses $\overset{*}{O}_3 \rightarrow O_3 + h\nu_2$ tritt angesichts der relativ geringen O_3-Konzentration daneben zurück. Diese Vorgänge sind nach Gl. (1) zunächst um so häufiger, je höher die Stromstärke und je geringer die Wahrscheinlichkeit für die in Gl. (2) angedeuteten chemischen Vorgänge ist. Die höheren Werte

der Lumineszenzstärke in strömendem gegenüber derjenigen in ruhendem O_2 sind wohl auf die ständige Hereinführung von größeren Mengen noch unangeregter Molekeln in die Leuchtbahn, vielleicht auch auf eine günstige Beeinflussung des Potentialgradienten infolge der Strömung und der damit verbundenen Verminderung der Raumladung zurückzuführen. Wird der Wandabstand stark vermindert, so nimmt die Lumineszenz stark ab, wie aus Fig. 2 zu ersehen ist (die drei oberen Kurven beziehen sich auf einen Wandabstand von 2,8 mm, die unterste auf einen solchen von 1,0 mm); hier dürfte eine Beeinträchtigung der wirksamen Glimmschicht eintreten. Da die in der Volum- und Zeiteinheit erfolgende Anzahl chemischer Elementarprozesse [s. Gl. (2)] die Lumineszenzstärke vermindern muß, verläuft die Helligkeitskurve bei der stillen Entladung in O_2 verhältnismäßig flach; in Gasen, deren elektrische Anregung zu keinen (wesentlichen) Umsetzungen führt, steigt die Lumineszenzstärke in erheblich stärkerem Maße mit der Stromstärke an, wie unsere an CO und an CO_2 ausgeführten Messungen (s. Fig. 2) zeigen.

Gießen, Physikalisch-chemisches Institut, 1923/27.

Die relative Aktinität verschiedener Lichtquellen und die Farbtemperatur des Magnesiumlichtes.

Von

J. M. Eder in Wien

Unter „Aktinität" einer Lichtquelle versteht man ihre chemische (photographische) Wirksamkeit im allgemeinen. Als „relative Aktinität" bezeichnet man das Verhältnis der aktinischen Intensität zur visuellen Helligkeit. Diesen Begriff und diese Bezeichnung hat der Astronom K. Schwarzschild im Jahre 1900 geschaffen[1]) und zu astrophotometrischen Zwecken verwendet. Er sagt ganz klar: „Die relative Aktinität zweier Lichtquellen ist das Verhältnis ihrer photographischen (chemischen) Helligkeit, wenn sie auf gleiche optische (visuelle) Helligkeit gebracht wurden", was er weiter ausführte.

Dieser Begriff der relativen Aktinität hat sich in der photo-

---

[1]) K. Schwarzschild, Über die photographische Vergleichung der Helligkeit verschiedener Sterne. (Sitzungsberichte d. kais. Akad. d. Wissensch. in Wien. 1900. Mathem.-naturw. Klasse Abt. IIa, Bd. 119; ist auch in die photographische Fachliteratur übergegangen, z. B. Eders Ausf. Handb. d. Phot., Jahrbuch usw.

chemischen und astronomischen Literatur eingebürgert und es liegt nicht der geringste Grund vor, davon abzugehen.[1])

Von diesem Gesichtspunkte aus untersuchte ich die relative Aktinität verschiedener Lichtquellen,[2]) die für photographische und sentitometrische Zwecke in Betracht kommen, und ging hierbei von der Hefner-Kerze aus, die ich als Hefner-Kerzen-Sekunden in Rechnung setzte. Dabei untersuchte ich das frei einstrahlende Licht mittels eines Scheiner-Sensitometers, dem ich später Versuche mit dem Eder-Hecht-Sensitometer anschloß. In der Folge beschäftigten sich noch andere Experimentatoren mit diesem Gegenstande, deren wichtigsten Befunde ich neben meinen Messungen in der nachfolgenden Tabelle übersichtlich zusammenstelle.

Hierzu ist zu bemerken, daß die Größe der relativen Aktinität von der Kurve ihrer spektralen Energie und von der Spektralkurve der Plattenempfindlichkeit abhängt (weshalb die Stromstärke bei elektrischem Licht eine große Rolle spielt), sowie von der Farbenempfindung des menschlichen Auges.

Man beachte, daß die spektrale Farbenverteilung von der sog. Farbtemperatur der Lichtstrahler abhängt und sich das Photomaterial sehr verschieden verhält; so ist die relative Aktinität für Licht mit großer Violett- und Ultraviolett-Emission (Magnesiumlicht usw.) für Chlorsilber größer als für reine Bromsilbergelatine, für orthochromatische und panchromatische Platten kleiner.

In der oben erwähnten Abhandlung von Beck und Eggert wird die „schwarze Temperatur" des Magnesium-Blitz-Lichtes mit 2400° C absolut angegeben (S. 378), allerdings ohne Mitteilung, wie die Autoren zu dieser Zahl gekommen sind. Die spektrale Zusammensetzung des Magnesiumlichtes und der hochkerzigen Nitra-

---

[1]) Allerdings wurde in letzter Zeit die Bezeichnung „Aktinität" mit jener der „relativen Aktinität" konfundiert, z. B. von H. Beck und J. Eggert (Zeitschr. f. wissensch. Photogr. 1927. Bd. 24, S. 377), welche die Literaturangaben über „Aktinität" sehr unvollkommen bringen, sich nur an Bloch anlehnen, und die klassischen Arbeiten Schwarzschilds überhaupt nicht erwähnen. — Die grundlegende Arbeit Schwarzschilds „Über die photographische Vergleichung der Helligkeit verschiedener Sterne" und die daran anschließenden Arbeiten sind in der Abhandlung von Beck und Eggert nicht berücksichtigt.

[2]) J. M. Eder, System der Sensitometrie photographischer Platten (Sitzungsberichte der kais. Akademie d. Wissensch. in Wien. 2. Abhandlung vom 3. Dezember 1900; 3. Abhandlung vom 11. Juli 1911). — Überdies ist diese Abhandlung vielfach in die Fachliteratur übergegangen, wie in die Photogr. Korrespondenz, Jahrbuch f. Phot. — In extenso in Eder u. Valenta, Beiträge zur Photochemie u. Spektralanalyse. 1904.

Relative Aktinität verschiedener Lichtquellen für Bromsilbergelatine.

Lichtquelle	Relative Aktinität	Beobachter
Hefner-Kerze, frei einstrahlend	1	Eder
Englische Wallratkerze frei einstrahlend	0,83	„
Scheiners Benzinkerze „ „	0,85	„
Gaslicht, Argandbrenner mit Glaszylinder	1,7	„
Auers Gasglühlicht „ „	2,6	„
Azetylenlicht	2,3	Fabry
Metallfadenlampe „Monowatt“	2,6	„
„ „Halbwatt“	3,3	„
Magnesiumband, frei einstrahlend[1])	15	Eder
„ durch Glas	9—10	„
Nitra-Lampe[2])	(7)	L. Bloch
Elektrisches Bogenlicht, Reinkohle, offen brennend[3])	10—12	Eder
Tageslicht, bewölkt	7—8	„
„ mittleres[4])	11	Fabry
„ blauer Himmel	15—18	Eder
Sonnenlicht[5])	12—25	L. Bloch

lampe (gasgefüllte Metallfadenlampe) wird daselbst als „annähernd dieselbe“ angegeben. Aber die oben angegebene Zahl erweckt Bedenken, denn sie steht im Widerspruch mit den eigenen Angaben der Herren Beck und Eggert, ebenso mit den exakten Messungen anderer Forscher.

Nach den genauen Messungen von W. E. Forsythe (1923) besitzt eine solche gasgefüllte Wolframfadenlampe mit 1000 Watt eine Farbtemperatur (Strahlung eines glühenden schwarzen Körpers) von 2980° C absolut. — Wenn aber nach den Angaben von Beck und

[1]) Bei einer älteren Versuchsreihe hatte ich für an der Luft brennendes, frei einstrahlendes Magnesiumband unter Verwendung des Scheiner-Sensitometers die relative Aktinität etwas höher gefunden (etwa 20), was in der Unsicherheit der Bestimmung der visuellen Helligkeit begründet ist, während die photographische Wirksamkeit sicherer zu ermitteln ist. Meine später (1922) angestellten Versuche ergaben einen Wert der relativen Aktinität = 15. Beck und Eggert gaben für Magnesiumblitzpulver (Agfa) den Wert 10 an. (Zeitschr. f. wissensch. Phot. 1927, Bd. 24, S. 377).

[2]) Nach L. Bloch, Lichttechnik. 1921, S. 579. — Beck und Eggert fanden für eine gasgefüllte Metallfadenlampe („kurz Nitralampe“) bei 100 Watt die relative Aktinität = 5, bei 1000 Watt aber = 10 (a. a. O.).

[3]) Nach Eders Messungen 1903 zeigt der elektrische Kohlenbogen die relative Aktinität 10. Eder, Handbuch d. Phot. I. Bd., 3. Teil, S. 618, 3. Auflage.

[4]) Nach Michalke hat gedämpftes Tageslicht die rel. Aktinität 10 für Bromsilber (Phot. Mitt. 1890, Bd. 24, S. 195). — Fabry setzt sie = 11. (Internat. Kongreß f. Phot. April 1925. Rapport 1926, S. 82).

[5]) Nach L. Bloch, Lichttechnik. 1921, S. 579.

Eggert (auf Grund ihrer photographischen Farbenaufnahmen mit Agfa-Farbplatten) das Magnesiumlicht und die 1000-Watt-Lampe dieselbe spektrale Energieverteilung haben, dann kann die Farbtemperatur des Magnesiumlichtes nicht gleich 2400° C absol. sein; sie müßte vielmehr etwa 3000° sein. — Hätte das Magnesiumlicht wirklich die angebliche Farbtemperatur von 2400° C absol., so wäre sie spektral und photographisch gleich einer 10-Watt-Vakuum-Metallfadenlampe von der Farbtemperatur = 2400° C absol., die eine derartig niedrige Farbtemperatur besitzt; aber es wird niemand behaupten wollen, daß das etwas gelblich nuancierte Licht einer solch kleinen elektrischen Glühlampe dem Effekte einer 1000-Watt-Nitralampe oder dem weißen Magnesiumblitzlicht gleichzusetzen ist.

Oder sollten Verbrennungstemperaturen des Magnesiums gemeint sein (?), so wäre diese Angabe erst recht unverständlich, denn jene darf nicht mit der Farbtemperatur zusammengeworfen werden.

Jedenfalls ist die in Rede stehende Temperaturangabe irreführend und kann nicht als zutreffend bezeichnet werden.

Zusammenfassung.

1. Verf. bespricht die relative Aktinität von Lichtquellen im Sinne der von Schwarzschild (1900) gegebenen Definition als das Verhältnis der aktinischen Intensität zur visuellen Helligkeit. In einer Tabelle sind solche Messungen für verschiedene Lichtquellen mitgeteilt.

2. Der Zusammenhang der relativen Aktinität mit der Farbtemperatur wird vom Verf. besprochen und die von Beck und Eggert (Zeitschr. f. wiss. Phot. 1927, S. 378) angenommene Farbtemperatur des Magnesiumblitzlichtes mit 2400° C absolut als viel zu niedrig befunden; die zu kleine Zahl steht auch mit den eigenen Versuchsbeschreibungen der Autoren in Widerspruch.

(Eingegangen am 27. Juli 1927.)

Zur Mikrophotographie opaker Gegenstände bei schwacher Vergrößerung.

Von

H. Elsner v. Gronow.

Kürzlich hat F. Kahler (1) dieses Thema behandelt. Im folgenden soll nicht von neuem ausführlich Stellung zu dieser interessanten Frage genommen werden, die übrigens schon vielfach behandelt wurde (u. a. 2, 3), sondern es werden nur als Ergänzung

zur Kahlerschen Arbeit einige dem Praktiker nützliche Winke gegeben. — Bei der Mikrophotographie opaker Gegenstände bei schwacher Vergrößerung können gewöhnliche photographische Objektive kürzerer Brennweite recht gute Dienste leisten. Zu bevorzugen sind die symmetrisch gebauten Konstruktionen, die nicht nur für den Abbildungsmaßstab 1 : 1 (Abbildung in natürlicher Größe) streng richtig zeichnen, sondern praktisch auch noch für alle anderen Maßstäbe, was erwiesenermaßen bei den Objektiven unsymmetrischer Anlage nicht der Fall ist, worauf schon A. Miethe bei der Einführung der Taylorschen Drillingslinse in die photographische Praxis in Deutschland hinwies (4): „Die Unsymmetrie der Konstruktion (der Triplets) bedingt natürlich, daß ...... die Objektive naturgemäß nicht mit allen Vollkommenheiten für jeden beliebigen Objektabstand korrigiert werden können." Gewiß soll dabei nicht verkannt werden, daß man bei nicht allzu hohen Anforderungen an die Schärfe der Zeichnung bei schwacher Vergrößerung in vielen Fällen Triplets, oder solche mit einer oder mehreren Kittflächen (z. B. Tessar und Heliar) benutzen kann, auch eventuell unter Verwendung von Vorsatzlinsen zur Verkürzung der Brennweite. Freilich darf der Brechwert dieser Vorsatzlinsen nicht allzu groß gewählt werden, da sonst wieder die Schärfe zu sehr leidet; d. h. man kann die Brennweite einer Aufnahmelinse, in deren Besitz man vielleicht zufällig ist, nicht beliebig verkürzen, um so zu kürzerem Kameraauszug, bzw. zu einer stärkeren Vergrößerung zu gelangen. Keinesfalls darf man aber „zur Erhöhung der Schärfe", wie F. Kahler es a. a. O angibt, auf f: 136 abblenden, denn bei Blenden, die kleiner als etwa f: 70 sind, machen sich bereits die Beugungserscheinungen, wie sie an so engen Öffnungen auftreten, bildverschlechternd bemerkbar. Aus den genannten Gründen ergibt sich, daß es unzweckmäßig ist, ein Objektiv symmetrischer Anlage, wie z. B. den Steinheilschen Orthostignaten, in der Mikrophotographie mit Vorsatzlinsen zu verwenden, da diese ja gerade die Symmetrie beseitigen, und somit die Korrektheit der Zeichnung zunichte machen, die, wie wir sahen, gerade dem symmetrischen Objektiv eigentümlich ist. — Der einzige Fall, wo m. W. das Triplet ausdrücklich für Mikrophotographie empfohlen wurde, sind die Rüo-Anastigmate, die bis zu der relativen Öffnung f: 2 in kurzen Brennweiten im wesentlichen für Kinozwecke angefertigt werden.

Beträgt der Auszug der Kamera ein Vielfaches (etwa Zehnfaches) der Brennweite des angewendeten unsymmetrischen Objektivs, so

liegt es nahe, dieses umgekehrt zu benutzen, d. h. mit der Frontlinse der Mattscheibe zu. In diesem Fall verlassen fast parallele Strahlenbündel die „Frontlinse", die Abbildungsgüte muß also jetzt wegen der Umkehrbarkeit der Strahlenwege genau so gut sein, als wenn man ein Objekt in Entfernung der zehnfachen Brennweite photographieren würde. Da die photographischen Objektive für auf die Frontlinse fallendes paralleles Licht korrigiert zu werden pflegen, so wird die Abbildungsgüte für fast paralleles Licht, wie in dem angeführten Falle, auch noch sehr gut sein müssen, wenn das Objektiv überhaupt für alle Zwecke der gewöhnlichen Photographie brauchbar sein soll.

Für die Mikrophotographie wäre m. E. die Verwendung von Teleobjektiven besonders geeignet. Es ergeben sich hier vorteilhaft kurze Schnittweiten, die wiederum bei beschränktem Kameraauszug stärkere Vergrößerungen erlauben, während der Abstand Objekt — vordere Linsenfläche bei Teleobjektiven bemerkenswert groß ist, was das Arbeiten sehr erleichtern würde. Im Handel gibt es aber für derartige Zwecke geeignete Telelinsen noch nicht, d. h. Teleinsen, die für einen derartig geringen Objektabstand optimale Korrektion besitzen.

Wenn die optische Industrie, dieser Anregung folgend, etwas Geeignetes auf den Markt bringen würde, so würde sie dem Praktiker damit einen großen Dienst erweisen.

Literatur.

1) F. Kahler, Über die Mikrophotographie opaker Gegenstände bei schwacher Vergrößerung, diese Zeitschr. **24**. 361ff. 1927.

2) W. Gebhardt, Über Mikrophotographie mit einfachen Hilfsmitteln, Intern. Photograph. Monatsschrift f. Medizin, **4**. 34—40, 49—54. 1897.

3) J. Butterworth, Photomicrographic Camera, designed chiefly to facilitate the Study of opaque Objects usw.; Journal of the Royal Mikroscopical Society, 595. 1896.

4) A. Miethe, Die Tripel-Anastigmate der Firma Voigtländer & Sohn, Eders Jahrbuch 205. 1898.

Eingegangen am 29. Juli 1927.

Für die Redaktion verantwortlich: Prof. K. Schaum in Gießen.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

Metzger & Wittig, Leipzig.